

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

INHIBITION DU PHOTOJAUNISSEMENT DES PÂTES À HAUTE TENEUR
EN LIGNINE PAR AJOUT D'AGENTS FLUORESCENTS
— ÉTUDE SPECTROSCOPIQUE ET MODÉLISATION MOLÉCULAIRE

MÉMOIRE
PRÉSENTÉ
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN CHIMIE EXTENSIONNÉE DE
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

PAR
ANN-MARIE BEAULIEU

JANVIER 2013

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

REMERCIEMENTS

D'abord, je tiens à remercier mon directeur de maîtrise et professeur au Département de chimie-biologie de l'Université du Québec à Trois-Rivières, le Dr Sylvain Robert. Tout au long de ce parcours houleux de ma vie que fut l'accomplissement de cette maîtrise, M. Robert a toujours brillé par sa présence et son oreille attentive. Cet homme doté d'une intelligence exceptionnelle et d'une modestie hors pair n'a jamais levé le nez sur une question qui à priori était anodine. Il a toujours eu à cœur ma compréhension et ma réussite. Merci du fond du cœur Sylvain.

Je tiens aussi à remercier mes collègues et le personnel du Centre Intégré en Pâtes et Papiers, plus particulièrement Philippe Bourassa, pour son travail de modélisation moléculaire et Laura Mhaya, pour son temps passé au laboratoire.

Je tiens à remercier tous les organismes qui ont subventionné nos recherches et qui ont ainsi permis ma réussite académique. Encore une fois, je remercie mon directeur de maîtrise, M. Robert, pour ses généreuses contributions.

Je remercie aussi ma mère qui ne m'a jamais jugée, malgré tous les moments difficiles que nous avons vécus ensemble.

Plus que tout, je tiens à remercier mon père, Richard Beaulieu, pour ces longues années d'encouragements et de support moral. Pour les nuits blanches, passées à me regarder étudier afin de me témoigner son appui et m'entourer de sa présence réconfortante. Il a toujours su trouver les mots pour atteindre ma raison et mes émotions, de sorte que j'ai gardé prise malgré les embûches et les coups durs de la vie. Il est le pilier de ma réussite. Pour tout ce que tu as fait pour moi, merci. Je t'aime Papa.

*Je dédie ce travail à ma famille
que j'aime plus que tout.*

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES	viii
LISTE DES TABLEAUX.....	xiv
LISTE DES ÉQUATIONS	xvi
LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	xix
LISTE DES SYMBOLES.....	xx
RÉSUMÉ	xxiii
CHAPITRE I	
INTRODUCTION ET THÉORIE	1
1.1 Introduction	1
1.2 Le bois	3
1.2.1 La lignine	3
1.2.2 Les types de pâtes	3
1.3 La lumière et la couleur	5
1.4 Les molécules chromophores dans la lignine et leur formation	9
1.5 Moyen d'inhiber le photojaunissement de la lignine.....	11
1.5.1 La fluorescence	12
1.5.2 Les agents fluorescents	15
1.5.3 Probabilité de transition, coefficient d'absorption molaire et force de l'oscillateur	17
1.6 La spectroscopie d'absorption UV-Visible.....	19
1.7 La spectroscopie de réflectance	21
1.7.1 La théorie de Kubelka-Munk	21
1.7.2 La sphère intégrante.....	24
1.8 La modélisation moléculaire.....	24

1.8.1	Mécanique moléculaire.....	25
1.8.2	<i>Ab initio</i>	26
1.8.3	Semi-empirique.....	28
1.8.4	La théorie de la fonctionnelle de densité	28
1.9	Études antérieures.....	29
1.9.1	Steve Bourgoing	29
1.9.2	Philippe Martin	31
1.9.3	Éric Leclerc.....	32
1.10	Autres recherches sur le photojaunissement de la lignine et les agents fluorescents.....	35
1.10.1	John A. Schmidt et Cyril Heitner (1991).....	35
1.10.2	John A. Schmidt, Cyril Heitner et leurs collaborateurs (2002).....	35
1.10.3	John A. Schmidt, Cyril Heitner et leurs collaborateurs (2009).....	36
1.10.4	C. Li et A.J. Ragauskas (2001)	37
1.11	But du projet.....	37
CHAPITRE II		
MATÉRIEL ET MÉTHODES.....		39
2.1	Cinétique de jaunissement de feuilles minces	39
2.1.1	Les agents fluorescents utilisés.....	39
2.1.2	Fabrication des feuilles minces.....	39
2.1.3	Préparation des échantillons pour l'étude spectroscopique	43
2.1.4	L'analyse sur sphère intégrante	43
2.2	Les agents fluorescents sous divers rayonnements lumineux.....	49
2.2.1	Préparation des échantillons	49
2.2.2	Manipulation, vieillissement et spectroscopie des échantillons.....	50
2.3	Les feuilles minces manipulées sous différents rayonnements lumineux	51
2.3.1	Feuilles minces avec lignine	52
2.3.2	Feuilles minces sans lignine	53
2.3.3	Vaporisation et manipulations	53
2.3.4	L'analyse sur sphère intégrante	54
2.4	Les agents fluorescents et leurs propriétés physico-chimiques	55

2.4.1	Graphiques comparatifs entre propriétés et efficacité.....	55
2.5	Modélisation moléculaire des agents fluorescents, détermination d'une méthode...	56
2.5.1	Structures des molécules étudiées.....	56
2.5.2	Méthode et jeu de base utilisés	61
2.6	Modélisation moléculaire des agents fluorescents, affinement de la méthode	61
2.6.1	Les agents fluorescents étudiés.....	61
2.6.2	Spectres expérimentaux	62
2.6.3	Modélisation moléculaire	63
CHAPITRE III		
RÉSULTATS ET DISCUSSION		65
3.1	L'efficacité des agents fluorescents.....	65
3.1.1	Pourcentage d'agent utilisé.....	66
3.1.2	Longueur d'onde d'absorption des chromophores formés	67
3.1.3	Les courbes de cinétique d'apparition des chromophores	68
3.1.4	Pourcentage de réduction du jaunissement de la feuille	69
3.2	L'influence de l'atmosphère de travail sur la stabilité des échantillons en solution aqueuse	73
3.3	L'influence de l'atmosphère de travail sur la stabilité des échantillons d'agents fluorescents sur feuilles minces.....	79
3.4	Les propriétés physico-chimiques des agents fluorescents et leur efficacité.....	82
3.5	L'efficacité de la méthode et du jeu de base choisis pour la modélisation moléculaire	86
3.6	Modélisation des agents fluorescents	97
3.6.1	Structures optimisées des agents fluorescents	97
3.6.2	Énergies des transitions et forces de l'oscillateur des transitions	102
CHAPITRE IV		
CONCLUSIONS.....		111
ANNEXE A		
ANGLE DIÈDRE		114
ANNEXE B		
SPECTRES UV-VISIBLE MODÉLISÉS DES AGENTS FLUORESCENTS.....		116

ANNEXE C	
ORBITALES MOLÉCULAIRES DES AGENTS FLUORECENTS	119
ANNEXE D	
SPECTRES EXPÉRIMENTAUX DES AGENTS FLUORESCENTS.....	128
ANNEXE E	
CINÉTIQUE DE DÉGRADATION	
ÉTUDE D'EFFICACITÉ DES AGENTS FLUORESCENTS	132
ANNEXE F	
CINÉTIQUE DE DÉGRADATION D'UQTR-001	
ÉTUDE SOUS DIVERS RAYONNEMENTS.....	146
RÉFÉRENCES	153

LISTE DES FIGURES

Figure		Page
1.1	Modèle simplifié de la lignine	4
1.2	Schéma d'un rayonnement lumineux.....	6
1.3	Spectre des ondes électromagnétiques	7
1.4	Cercle chromatique.....	7
1.5	Transitions électroniques dans une molécule	8
1.6	Principaux groupements colorés dans le papier	9
1.7	Schéma simplifié de l'arrachement du proton du groupement phénol par un groupement carbonyle à l'état excité	10
1.8	Schéma simplifié de la rupture du lien phénacyl- α -O-aryléther d'une molécule non phénolique.....	10
1.9	Schéma simplifié de la rupture homolytique du lien β -O d'un radical cétyle β -O-4	11
1.10	Diagramme de Jablonski	13
1.11	Déplacement de Stokes.....	13
1.12	Processus radiatifs et non radiatifs	14
1.13	Structure générale d'un noyau diaminostilbènedisulfonique	15
1.14	Agent fluorescent distyrylbiphényldisulfonique (FWA-21).....	15
1.15	Spectre d'absorption et d'émission d'un agent fluorescent en solution aqueuse	16
1.16	Schéma d'un spectrophotomètre.....	20
1.17	Cheminements possibles des photons frappant une feuille de papier.....	22
1.18	Schéma de la sphère intégrante	24
2.1	Spectre de réflectance sur fond blanc et sur fond noir pour une feuille mince, faite de pâte TMP, non vaporisée d'agents fluorescents.....	41

2.2	Variation du coefficient d'absorption de la lumière (k) en fonction de la longueur d'onde, pour une feuille contrôle	46
2.3	Δk en fonction de la longueur d'onde, pour les différents temps de vieillissement	47
2.4	Cinétique d'apparition des chromophores.....	48
2.5	Structure de UQTR-015 (DAS1).....	56
2.6	Acide (E)-3-(3,4-dihydroxyphényl)-acrylique (acide caféique).....	57
2.7	Acide 6-Acetyl-2,5,7,8-tétrahydroxy-4-méthyl-9,10-dioxo-9,10-dihydro-anthracene-1-carboxylique (acide kermésique).....	57
2.8	Acide 4-hydroxy-3-methoxy-cinnamique (acide férulique).....	57
2.9	Acide 3,5,6,8-tétrahydroxy-1-méthyl-9,10-dioxo-7-(2,3,4-trihydroxy-5-(hydroxyméthyl)cyclohexyl)-9,10-dihydroanthracene-2-carboxylique (acide carminique).....	58
2.10	2,3,7,8-tétrahydroxychroméno [5,4,3-cde]chromène-5,10-dione (acide ellagique)	58
2.11	Acide 4,5-dioxo-4,5-dihydro-1H-pyrrolo [2,3-f]-quinoline-2,7,9-tricarboxylique (méthoxatin)	59
2.12	(E)-3,4'-(ethene-1,2-diyl)diphénol (resvératrol)	59
2.13	Acide 11-(3-amino-3-carboxypropanoyl)-1-oxo-5-(sulfooxy)-4,12-dihydro-1H-pyrido [3,2-a]phénoxazine-3- carboxylique (ommatin D)	60
2.14	Acide (E)-3-(3-(1-carboxyvinyl)-1H-indol-2-yl)-2-(2-méthyl-1H-indol-3-yl)-acrylique (acide caulpérinique).....	60
2.15	Structure de l'agent fluorescent UQTR-002	62
2.16	Structure de l'agent fluorescent UQTR-005	62
3.1	Cinétiques d'apparition des chromophores pour les agents utilisés sur feuilles minces	68
3.2	Pourcentage de réduction du jaunissement de la feuille après 5 mois de réversion (300 min UV).....	70
3.3	Pourcentage de réduction du jaunissement de la feuille après une réversion infinie (k_{∞})	71
3.4	Cinétique de dégradation d'UQTR-001 en solution aqueuse, sous lumière rouge	74
3.5	Cinétique de dégradation d'UQTR-001 en solution aqueuse, sous lumière du laboratoire.....	74

3.6	Cinétique de dégradation d'UQTR-001 en solution aqueuse, sous lumière du soleil	75
3.7	L'absorbance en fonction du temps d'irradiation de l'agent fluorescent UQTR-001 en solution aqueuse. L'absorbance est prise à 275 nm.....	76
3.8	L'absorbance en fonction du temps d'irradiation de l'agent fluorescent UQTR-001 en solution aqueuse. L'absorbance est prise à 350 nm.....	76
3.9	Cinétique d'apparition des chromophores sur feuilles minces, pour l'agent UQTR-001, vieilles sous différents types de rayonnement provenant de l'atmosphère de travail	80
3.10	Relation entre le pourcentage d'isomère trans de la molécule en solution aqueuse et son efficacité.....	83
3.11	Relation entre la durée de vie de fluorescence de la molécule et son efficacité	84
3.12	Relation entre le temps de demi-vie de la molécule et son efficacité.....	84
3.13	Comparaison entre les énergies des orbitales moléculaires des composés, calculées par Heera et Cindrella et celles calculées avec notre méthode	89
3.14	Comparaison entre les longueurs d'onde d'absorption des molécules calculées par Heera et Cindrella, celles calculées avec notre méthode et celles que l'on retrouve dans la littérature	91
3.15	Comparaison entre le pourcentage d'écart entre les valeurs de longueurs d'onde d'absorption calculées par Heera et Cindrella pour les molécules et celles expérimentales et le pourcentage d'écart entre les valeurs de longueurs d'onde calculées avec notre méthode et celles expérimentales	92
3.16	Corrélation entre les longueurs d'onde du maximum d'absorption des molécules calculées par Heera et Cindrella, et celles expérimentales et entre les longueurs d'onde du maximum d'absorption calculées avec notre méthode et celles expérimentales	94
3.17	Comparaison entre les forces d'oscillateur des transitions HOMO-LUMO des molécules, calculées avec notre méthode et calculées par Heera et coll.....	96
3.18	Angle dièdre A-B-C-D, soit l'angle entre les plans ABC et BCD	97
3.19	Le centre stilbène des agents fluorescents. Les carbones impliqués dans l'angle dièdre.....	98
3.20	Spectre UV-Visible calculé du Tinopal SK. Molécule sous la forme E,E, non chargée.....	99
3.21	Spectre UV-Visible calculé du Tinopal SK. Molécule sous la forme E,E, avec une charge de -1	100
3.22	Spectre UV-Visible calculé du Tinopal SK. Molécule sous la forme E,E, avec une charge de -2	100

3.23	Spectre expérimental du Tinopal SK dans l'eau, déconvolué.....	101
3.24	Corrélation entre les longueurs d'onde expérimentales aux maximums d'absorption en fonction de celles théoriques, pour les agents fluorescents.....	104
3.25	Comparaison entre l'efficacité expérimentale et la force de l'oscillateur calculée des agents fluorescents étudiés pour la transition HOMO-LUMO	105
3.26	Corrélation entre l'efficacité expérimentale (k_{∞}) et la force de l'oscillateur de la première transition électronique HOMO-LUMO dans les agents fluorescents.....	107
3.27	Comparaison entre l'efficacité expérimentale et la force de l'oscillateur calculée des agents fluorescents étudiés pour la transition HOMO-LUMO+X.....	108
3.28	Corrélation entre l'efficacité expérimentale (k_{∞}) et la force de l'oscillateur de la deuxième transition électronique HOMO-LUMO+X dans les agents fluorescents.....	108
A.1	Élongation de liaisons C-C.....	114
A.2	Flexion de l'angle de la liaison C-C-C.....	114
A.3	Torsion de l'angle C-C-C.....	115
A.4	Déformation hors plan.....	115
B.1	Spectre UV-Visible théorique de l'agent fluorescent UQTR-001.....	116
B.2	Spectre UV-Visible théorique de l'agent fluorescent UQTR-002.....	116
B.3	Spectre UV-Visible théorique de l'agent fluorescent UQTR-004.....	117
B.4	Spectre UV-Visible théorique de l'agent fluorescent UQTR-005.....	117
B.5	Spectre UV-Visible théorique de l'agent fluorescent UQTR-010.....	117
B.6	Spectre UV-Visible théorique de l'agent fluorescent Tinopal SK	118
C.1	UQTR-001, Orbitale HOMO.....	119
C.2	UQTR-001, orbitale LUMO.....	120
C.3	UQTR-002, orbitale HOMO	120
C.4	UQTR-002, orbitale LUMO.....	121
C.5	UQTR-004, orbitale HOMO	121
C.6	UQTR-004, orbitale LUMO.....	122
C.7	UQTR-005, orbitale HOMO	122
C.8	UQTR-005, orbitale LUMO.....	123
C.9	UQTR-010, orbitale HOMO	123

C.10	UQTR-010, orbitale LUMO	124
C.11	Tinopal SK, orbitale HOMO	124
C.12	Tinopal SK, orbitale LUMO.....	124
C.13	UQTR-001, orbitale LUMO+5.....	125
C.14	UQTR-002, orbitale LUMO+3.....	125
C.15	UQTR-005, orbitale LUMO+4.....	126
C.16	UQTR-004, orbitale LUMO+5.....	126
C.17	UQTR-010, orbitale LUMO+2.....	127
D.1	Spectre expérimental d'UQTR-001 dans l'eau, spectre déconvolué	128
D.2	Spectre expérimental d'UQTR-004 dans l'eau, spectre déconvolué	129
D.3	Spectre expérimental d'UQTR-005 dans l'eau, spectre déconvolué	130
D.4	Spectre expérimental d'UQTR-010 dans l'eau, spectre déconvolué	131
E.1	Contrôle, échantillon 1-1	132
E.2	Contrôle, échantillon 1-2	133
E.3	Contrôle, échantillon 2-1	134
E.4	Contrôle, échantillon 2-2	134
E.5	FWA-01, échantillon 1-1	135
E.6	FWA-01, échantillon 1-2.....	135
E.7	FWA-01, échantillon 2-1	136
E.8	FWA-01, échantillon 2-2.....	136
E.9	FWA-01, échantillon 3-1	137
E.10	FWA-01, échantillon 3-2.....	137
E.11	FWA-06, échantillon 1-1	138
E.12	FWA-06, échantillon 1-2.....	138
E.13	FWA-06, échantillon 2-1	139
E.14	FWA-06, échantillon 2-2.....	139
E.15	FWA-06, échantillon 3-1	140
E.16	FWA-07, échantillon 1-1	140
E.17	FWA-07, échantillon 1-2.....	141
E.18	FWA-07, échantillon 2-1	141

E.19	FWA-07, échantillon 2-2.....	142
E.20	FWA-07, échantillon 3-1.....	142
E.21	FWA-21, échantillon 1-1.....	143
E.22	FWA-21, échantillon 1-2.....	143
E.23	FWA-21, échantillon 2-1.....	144
E.24	FWA-21, échantillon 2-2.....	144
E.25	FWA-21, échantillon 3-1.....	145
F.1	Contrôle, échantillon 1-1.....	146
F.2	Contrôle, échantillon 1-2.....	147
F.3	Contrôle, échantillon 2-1.....	147
F.4	Contrôle, échantillon 2-2.....	148
F.5	UQTR-001, lumière blanche, échantillon 1-1.....	148
F.6	UQTR-001, lumière blanche, échantillon 1-2.....	149
F.7	UQTR-001, lumière blanche, échantillon 2-1.....	149
F.8	UQTR-001, lumière blanche, échantillon 2-2.....	150
F.9	UQTR-001, lumière rouge, échantillon 1-1.....	150
F.10	UQTR-001, lumière rouge, échantillon 1-2.....	151
F.11	UQTR-001, lumière rouge, échantillon 2-1.....	151
F.12	UQTR-001, lumière rouge, échantillon 2-2.....	152

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Page
2.1 Structure des FWAs utilisés	40
2.2 Temps de réversion des échantillons dans le réacteur photochimique	44
2.3 Concentration des solutions mères d'agent fluorescent UQTR-001 pour l'étude de dégradation sous différentes sources lumineuses	50
2.4 Temps d'exposition des échantillons aux différents rayonnements	51
3.1 Pourcentage moyen de chaque agent fluorescent utilisé	67
3.2 Longueur d'onde à laquelle les chromophores formés absorbent, selon l'agent utilisé.....	67
3.3 Paramètres de l'équation de cinétique (équation 2.1) pour chaque agent	69
3.4 Corrélation entre les courbes cinétiques et les données expérimentales (χ^2).....	77
3.5 Pourcentage moyen d'UQTR-001 vaporisé sur les feuilles échantillons contenant de la lignine.....	80
3.6 Longueur d'onde à laquelle les chromophores formés absorbent, selon le pourcentage d'agent sur l'échantillon.....	80
3.7 Paramètres de l'équation de cinétique (équation 2.1) pour l'agent fluorescent UQTR-001, sous différentes atmosphères de travail.....	81
3.8 Propriétés physico-chimiques des agents fluorescents	83
3.9 Les composés étudiés avec le numéro qui les représentent.....	87
3.10 Valeurs des énergies des orbitales moléculaires des molécules calculées par Heera et Cindrella et celles calculées avec notre méthode pour les molécules.	88
3.11 Valeurs pour les longueurs d'onde théoriques au maximum d'absorption des molécules selon Heera et Cindrella, selon notre méthode et les longueurs d'onde expérimentales des molécules	90
3.12 Pourcentage d'écart entre les longueurs d'onde calculées par Heera et Cindrella, et celles expérimentales et celles calculées avec notre méthode et celles expérimentales.....	91

3.13	Force de l'oscillateur de la transition HOMO-LUMO, pour chaque molécule, calculée par Heera et coll. et calculée avec notre méthode.....	95
3.14	Paramètres géométriques des agents fluorescents	98
3.15	Résultats pour les transitions électroniques calculées	103
3.16	Efficacité expérimentale des agents fluorescents modélisés	105
3.17	Classement des agents fluorescents en fonction de leur efficacité et en fonction de leur force de l'oscillateur, de la transition la plus intense à la moins intense	106

LISTE DES ÉQUATIONS

Équation	Page
1.1 $E = h\nu$	5
1.2 $\nu = \frac{c}{\lambda}$	6
1.3 $\tau_s = \frac{1}{k_r^s + k_{nr}^s}$	14
1.4 $\Phi_f = \frac{k_r^s}{k_r^s + k_{nr}^s} = k_r^s \tau_s$	14
1.5 $R^{nm} = \int \Psi_n \mu \Psi_m d\tau$	17
1.6 $B_{nm} = \frac{8\pi^3}{(4\pi\epsilon_0)3h^2} R^{nm} ^2$	17
1.7 $\int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = \frac{N_A h \tilde{\nu}_{nm} B_{nm}}{\ln 10}$	17
1.8 $f_{nm} = \frac{4\epsilon_0 m_e c^2 \ln 10}{N_A e^2} \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$	18
1.9 $B_{nm} = \frac{8\pi^3}{(4\pi\epsilon_0)3h^2} \left \int \Psi_n \mu \Psi_m d\tau \right ^2$	18
1.10 $\int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = \frac{2\pi^2 N_A \tilde{\nu}_{nm}}{3h\epsilon_0 \ln 10} \left \int \Psi_n \mu \Psi_m d\tau \right ^2$	18
1.11 $f_{nm} = \frac{4\pi c^2 \tilde{\nu}_{nm}}{3\hbar e^2} \left \int \Psi_n \mu \Psi_m d\tau \right ^2$	18

1.12	$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right)$	20
1.13	$A = \varepsilon cl$	20
1.14	$k_\lambda = 2,303\varepsilon_\lambda c$	21
1.15	$f(R_\infty) = \frac{k}{s} = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty}$	22
1.16	$s = \frac{1}{w} \frac{R_\infty}{1-R_\infty^2} \ln \left[R_\infty \left(\frac{1-R_\infty R_0}{R_\infty - R_0} \right) \right]$	22
1.17	$R_\infty + \frac{1}{R_\infty} = \frac{R_0 - R_B + R_W}{R_W R_0} + R_B$	23
1.18	$ax^2 - bx + c = 0$	23
1.19	$R_\infty = \frac{b - \sqrt{b^2 - 4}}{2}$	23
1.20	$f(R_\infty) = \frac{k}{s} = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty}$	23
1.21	$E_{\text{sterique}} = E_{\text{str}} + E_{\text{bnd}} + E_{\text{tor}} + E_{\text{oop}} + E_{\text{vdW}}$	25
1.22	$\psi_{\text{mol}}(1, 2, \dots, n) = \psi_1 \psi_2 \dots \psi_n$	27
1.23	$\Phi_f = \frac{I_{F_inc}}{I_{F_std}} \times \frac{A_{std}}{A_{inc}} \times \Phi_{F_std}$	30
2.1	$k_t = k_\infty + A_1 e^{-C_1 t} + A_2 e^{-C_2 t}$	47
3.1	$\% \text{ réduction} = 100 - \left(\frac{\Delta k_{\text{produit}}}{\Delta k_{\text{contrôle}}} \times 100 \right)$	70
3.2	$y = 0,5601 + 0,4763 e^{(-0,1268 x)}$	77
3.3	$y = 0,00156x + 1,0459$	77
3.4	$y = 0,0031x + 1,0371$	77
3.5	$y = 1,3596 - 0,21956 e^{(-0,3014x)}$	77

3.6	$y = 0,0009x + 1,1360$	77
3.7	$y = 0,0014x + 1,1335$	77
A.1	$E_{\text{str}} = \frac{1}{2} k_r (r - r_0)^2$	114
A.2	$E_{\text{bnd}} = \frac{1}{2} k_\theta (\theta - \theta_0)^2$	115
A.3	$E_{\text{tor}} = \frac{1}{2} k_\omega [1 - \cos(j\omega)]$	115
A.4	$E_{\text{oop}} = \frac{1}{2} k_\delta d^2$	115
A.5	$E_{\text{vdW}} = \varepsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$	115

LISTE DES ABRÉVIATIONS

AMBER	<i>Assisted Model Building with Energy Refinement</i>
ATCPP	Association Technique Canadienne des Pâtes et Papiers
CHARMM	<i>Chemistry at HARvard Molecular Mechanics</i>
DFT	Théorie de la fonctionnelle de densité (<i>Density functional theory</i>)
FWA	Fluorescent whitening agent
HOMO	<i>Highest Occupied molecular orbital</i>
LUMO	<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i>
MM	Mécanique moléculaire
MMFF	<i>Merck Molecular Force Field</i>
PHR	Pâte à haut rendement
PTM	Pâte thermomécanique
SE	Semi-empirique

LISTE DES SYMBOLES

ν	Fréquence
E	Énergie
h	Constante de Planck
c	Vitesse de la lumière
λ	Longueur d'onde
π, n, p, σ	Type de liaisons dans une molécule
S_0	État fondamental
S_n	État singulet excité
k_r^S	Constante de vitesse, désactivation radiative
k_{ci}^S	Constante de vitesse, conversion interne de l'état S_1
k_{cis}^S	Constante de vitesse, passage intersystème
k_r^T	Constante de vitesse, désactivation radiative de l'état triplet
k_{nr}^T	Constante de vitesse, désactivation non radiative de l'état triplet à l'état fondamental
T_n	État triplet excité
τ_s	Temps de vie de fluorescence
Φ_f	Rendement quantique de fluorescence
R^{nm}	Moment de transition
Ψ_n, Ψ_m	Fonction d'onde de l'état initial et de l'état final
Δ_{int}	Variation d'intensité
Φ_f	Rendement quantique de fluorescence de la molécule à l'étude
IF_{inc}	Intensité de fluorescence de la molécule à l'étude
IF_{std}	Intensité de fluorescence du standard de fluorescence
A_{inc}	Absorbance de la molécule à l'étude

A_{std}	Absorbance du standard de fluorescence
B_{nm}	Probabilité de transition
ϵ_0	Permittivité du vide
N_A	Nombre d'Avogadro
f_{nm}	Force de l'oscillateur
e	Constante mathématique
m	Masse de l'électron
$\tilde{\nu}_{nm}$	Nombre d'onde de la transition
M_t	Miroir tournant
B	Monochromateur
C_m, C_r	Cuve mesure et cuve référence
M_1, M_2	Miroir 1 et 2
D_1 et D_2	Détecteur 1 et 2
I_0 et I	Intensité initiale du faisceau et intensité du faisceau détecté
A	Absorbance
l	Parcours optique
c	Concentration de l'espèce
ϵ	Coefficient d'extinction molaire
k	Coefficient d'absorption de la lumière
s	Coefficient de diffusion de la lumière
R_∞	Réflectance d'une feuille d'épaisseur infinie
$f(R_\infty)$	Fonction de rémission de Kubelka-Munk
R_0	Réflectance d'une feuille mince sur fond noir
w	Grammage de la feuille
R_B	Réflectance d'une feuille mince sur fond blanc
R_w	Réflectance du fond blanc
E_{str}	Énergie d'élongation
E_{bnd}	Énergie de flexion de l'angle
E_{tor}	Énergie de torsion
E_{oop}	Énergie de déformation hors du plan
E_{vdW}	Énergie d'interactions de Van der Waals

Ψ_{mol}	Fonction d'onde de la molécule
A_1 et A_2	Constantes préexponentielles de l'équation de cinétique de vieillissement
c_1 et c_2	Exposants de l'équation de cinétique de vieillissement
k_t	Coefficient d'absorption à un temps donné
k_∞	Coefficient d'absorption à l'infini
Δk	Différence entre le coefficient d'absorption à un temps t et au temps zéro

RÉSUMÉ

Dans le but de déterminer le phénomène physique ou chimique caché derrière l'efficacité des agents fluorescents à inhiber le photojaunissement de la lignine, plusieurs études ont été menées. Tout d'abord, une étude d'efficacité de nouvelles molécules d'agents fluorescents a été faite avec la technique des feuilles minces, faites de pâtes à haute teneur en lignine. Lors de cette étude, une molécule s'est démarquée du lot de par son efficacité à court et à long terme. Il s'agit d'UQTR-010.

Par la suite, une étude de stabilité des agents fluorescents face aux conditions expérimentales en laboratoire a été menée. Cette étude a été réalisée en exposant des solutions aqueuses, ou des feuilles minces vaporisées d'agent fluorescent, à divers rayonnements, soit à une lumière rouge, aux fluorescents du laboratoire et à la lumière du jour pénétrant par les fenêtres du laboratoire. Une étude de cinétique de dégradation a aussi été faite. Ainsi, nous avons pu nous assurer que les lumières du laboratoire ne dégradaient pas nos agents fluorescents, autant sur matrice solide que liquide, ainsi que des précautions devaient être prises si les échantillons étaient manipulés dans un laboratoire ayant des fenêtres laissant entrer la lumière du soleil.

Ensuite, nous avons mis en relation l'efficacité de certains agents fluorescents avec leurs propriétés physico-chimiques dans le but de trouver une corrélation qui nous guiderait dans nos études futures. Ainsi, nous avons utilisé comme propriétés le pourcentage d'isomères *trans* des agents fluorescents en solution aqueuse, la durée de vie de fluorescence et le temps de demi-vie des molécules fluorescentes. La conclusion de cette étude est qu'aucune corrélation n'est observée entre l'efficacité des agents et l'une ou l'autre de ces propriétés.

Nous avons aussi corrélé l'efficacité des agents fluorescents avec la force de l'oscillateur de la première transition s'effectuant dans la molécule, soit la transition HOMO-LUMO, et la force de l'oscillateur de la seconde transition, soit la transition HOMO-LUMO+X. Aucune corrélation n'est observée du côté de la force de l'oscillateur de la première transition. Cependant, en se penchant du côté de la seconde transition, nous trouvons un coefficient de corrélation satisfaisant entre l'efficacité des agents fluorescents et la force de l'oscillateur de cette seconde transition.

Mots clés : Lignine, agents fluorescents, spectroscopie UV-Visible, spectroscopie de réflectance, modélisation moléculaire, transitions électroniques, feuilles minces

CHAPITRE I

INTRODUCTION ET THÉORIE

1.1 Introduction

L'être humain est le seul animal vivant et connu à ce jour qui possède une qualité unique, qui fait de lui une race d'exception. L'être humain est perfectible. Il cherche sans cesse une façon de s'améliorer, d'augmenter sa qualité de vie ou son confort. « *Si nos prédécesseurs n'avaient rien fait pour nous, et si nous ne faisons rien pour nos neveux, ce serait presque en vain que la nature eût voulu que l'homme fut perfectible* » [1]. Si nous évoluons, c'est grâce à nos ancêtres qui nous ont légué en héritage leurs connaissances et leurs acquis. Nous cherchons à laisser notre trace, faire quelque chose de grandiose qui en résultera les louanges des générations futures. À jamais, nous profiterons de l'un des plus grands perfectionnements que l'homme ait pu opérer et qui perdure depuis 5300 ans [2], l'écriture. Qu'elle soit faite sur la pierre, dans le sable, sur le tissu ou le papier, elle reste un moyen inébranlable de communiquer, de faire part de ses pensées et de ses désirs à ses congénères.

De nos jours, l'écriture se fait en grande partie par voie électronique, mais lorsque cela est impossible le papier est le support utilisé pour combler les besoins de la civilisation évoluée du 21^e siècle. Comme nous le savons, le papier tel que nous le connaissons n'a pas toujours existé. C'est en l'an 105 après J.-C. qu'un chinois du nom de Tsai-Lun inventa le papier, suite à son observation du comportement des guêpes. Pour construire leurs nids, les guêpes se servent de morceaux de bambous qu'elles réduisent en bouillie avec leur salive. Une fois la salive évaporée, il en résulte une substance très dure capable de former des cloisons d'une

résistance surprenante. C'est ainsi que la première pâte à papier est née. Pendant très longtemps, les Chinois ont gardé le secret sur cette invention, mais en 751 des papetiers chinois ont cédé l'information suite à leur emprisonnement par un empereur musulman de Samarkand, en Uzbekistan [3].

Évidemment, depuis toutes ces années, les procédés de fabrication de feuilles ont grandement évolué. Ils doivent être à la fois économiques, mais surtout écologiques. Il en va ainsi depuis que la survie de la planète est en chute libre. Toutes les industries se doivent de contribuer à préserver au maximum l'intégrité de notre terre. N'échappant pas à cette contrainte pour le moins nécessaire, l'industrie papetière se voit dans l'obligation de faire évoluer ses techniques de fabrication, afin de rester le plus écologique possible. Ainsi, afin d'avoir un procédé écologique et économique, les industries devraient utiliser dans la fabrication du papier une pâte à haut rendement (PHR). Haut rendement signifie que la presque totalité de la matière première se retrouve dans le produit final. Cependant, ces pâtes à haut rendement sont limitées dans leurs utilisations, car elles ont une faible stabilité de blancheur. Elles virent au jaune lorsqu'elles sont exposées aux rayonnements ultraviolets. Nous savons que la coloration provient de la dégradation de la lignine présente en grande concentration dans ce type de pâte. Il serait intéressant alors de conserver l'entière de la lignine dans la pâte, mais d'utiliser conjointement une molécule qui absorberait les photons dans la même région du spectre électromagnétique que la lignine, afin de créer un écran protecteur. De bons candidats pour ce travail sont les agents fluorescents, car leur processus de désactivation n'engendrerait pas un transfert d'énergie vers la lignine, qui pourrait avoir des conséquences négatives.

Afin de bien comprendre le processus qui amène un agent fluorescent à être efficace pour contrer la réversion de blancheur des PHRs, nous devons comprendre ce qu'est une feuille de papier. Quels sont les constituants du bois et les types de pâtes. Nous devons aussi savoir quels sont les chromophores responsables de la coloration jaune de la feuille. Les théories de la fluorescence, de la spectroscopie UV-Visible, de la spectroscopie de réflectance et de la modélisation moléculaire seront révisées afin de bien comprendre cette étude.

1.2 Le bois

Le bois, selon qu'il provienne d'un bois dur (feuillu) ou d'un bois mou (résineux), est constitué entre 40 et 45 % de cellulose, d'environ 20 % d'hémicelluloses et de plus de 30 % de lignine [4]. Une fraction de la masse est constituée de matières extractibles. Ces trois éléments se retrouvent dans la pâte servant à produire le papier. Il existe plusieurs façons d'obtenir une pâte à papier. Une revue de ces façons est faite à la section 1.2.2, mais d'abord parlons un peu de la lignine, cette molécule problématique se retrouvant dans les pâtes à haut rendement.

1.2.1 La lignine

La lignine est une macromolécule extrêmement complexe que l'on retrouve dans le bois. Elle est constituée de carbones, d'hydrogènes et d'oxygènes. Récemment, une structure simplifiée de cette molécule a été mise au point [5]. Nous pouvons voir cette structure sur la Figure 1.1. La lignine n'est pas une molécule homogène. Sa composition change d'une plante à l'autre et c'est ce qui la rend difficile à caractériser. Dans la plante, elle joue un rôle de liant entre les fibres. Elle est en quelque sorte la colle qui maintient les fibres entre elles. Cette molécule est très sensible au rayonnement ultraviolet à cause de sa forte aromaticité. C'est ce qui la rend indésirable dans le processus de fabrication de pâtes à haut rendement. Elle subit une photooxydation pour devenir de couleur jaunâtre, ce qui rend la feuille jaune.

1.2.2 Les types de pâtes

Selon les besoins du marché, il existe plusieurs types de mise en pâte pour produire différents types de papiers. Il y a donc les pâtes mécaniques, thermomécaniques et chimiques.

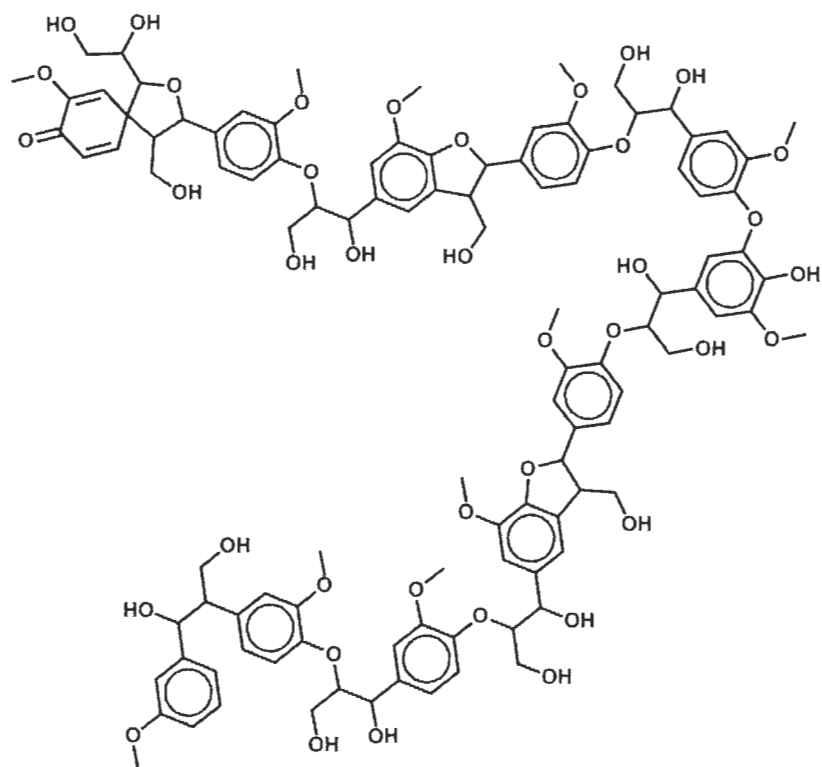


Figure 1.1 Modèle simplifié de la lignine.

1.2.2.1 Les pâtes mécaniques et thermomécaniques

La pâte mécanique est dite à haut rendement, car elle conserve presque l'entièreté de la lignine présente dans la matière première. Il y a trois étapes pour produire ce type de pâte. Premièrement, nous devons procéder au défibrage, ensuite viennent les étapes du classage et du blanchiment. Le défibrage consiste à placer un rondin de bois entre des meules en rotation. La surface de la meule sur le bois arrache les fibres les unes des autres. Les fibres sont ensuite placées dans l'eau et le mélange est tamisé sous pression pour uniformiser le mélange et éliminer tout amas de fibres. Cette étape est le classage. Pour terminer, il y a l'étape du blanchiment. Lors du processus de défibrage, l'action mécanique des meules sur les fibres crée une chaleur et cette chaleur dégrade une partie de la lignine qui crée alors des chromophores colorés. Afin de faire perdre cette coloration à la pâte, on doit lui faire subir un blanchiment au peroxyde d'hydrogène.

Les pâtes thermomécaniques (PTM) sont produites en transformant les rondins de bois en copeaux. Ces copeaux sont chauffés à la vapeur à une température de 165 °C, afin d'atteindre la température de transition vitreuse de la lignine. Par la suite les copeaux sont défibrés, classés et blanchis. Ce type de pâte est à usage limité, à cause de sa forte teneur en lignine et de la réversion de blancheur de celle-ci, lorsqu'exposée aux rayons ultraviolets. Ainsi, ce type de pâte est utilisé majoritairement pour les papiers à usage hebdomadaire ou quotidien, comme les papiers journal [6].

1.2.2.2 Les pâtes chimiques

Les pâtes chimiques sont produites en réduisant les rondins de bois en copeaux et en plaçant ces copeaux dans un mélange d'agents chimiques, appelé liqueur blanche, le tout dans un réacteur chimique, appelé lessiveur. Le mélange est chauffé de 130 à 180 °C pour 2 à 5 heures. La liqueur blanche est maintenant une liqueur noire qui contient les produits chimiques et la lignine dissoute. Le bois subit ensuite un défibrage, un lavage, un classement, une épuration et un blanchiment [7]. Si le mélange chimique utilisé dans le réacteur chimique est composé de bisulfite, la pâte servira à la fabrication du papier journal, du papier à impression, de papiers mouchoirs et de papiers sanitaires. Si le mélange chimique est plutôt composé de sulfates (Kraft), la pâte blanchie peut servir dans la fabrication de papiers à usages graphiques, de papiers mouchoirs et de caisses en carton. La pâte non blanchie est généralement utilisée pour fabriquer la doublure du carton ondulé, pour les papiers d'emballage, pour fabriquer les sacs et sachets en papier [8].

1.3 La lumière et la couleur

La lumière est constituée de photons. Le photon est une particule élémentaire de charge et de masse globalement nulle. Ils sont considérés comme de petits paquets d'énergie se déplaçant à la vitesse de la lumière ($c = 2,9979 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$) avec une fréquence ν . Nous pouvons mesurer leur énergie selon la relation suivant :

$$E = h\nu \quad \text{Équation 1.1}$$

où h est la constante de Planck qui vaut approximativement $6,626 \times 10^{-34}$ J.s. La relation entre la fréquence d'oscillation et la longueur d'onde est la suivante :

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad \text{Équation 1.2}$$

où λ est la longueur d'onde. La lumière est un rayonnement électromagnétique et donc, une oscillation couplée d'un champ électrique E et d'un champ magnétique B . Ces deux champs sont perpendiculaires l'un par rapport à l'autre. Cette oscillation se propage en ligne droite selon le vecteur directionnel \vec{k} , à partir d'une source constituée par un mouvement alternatif de charges électriques q [9]. Nous pouvons voir sur la Figure 1.2 la schématisation d'une onde électromagnétique. Nous caractérisons donc la lumière selon sa longueur d'onde ou sa fréquence. Le spectre de la lumière visible couvre les longueurs d'onde de 380 à 780 nm, soit du violet au rouge. Les longueurs d'onde plus élevées englobent les infrarouges, les micro-ondes et les ondes radio. Les longueurs d'onde plus faibles comprennent les rayons ultraviolets, les rayons X et les rayons gamma. Le spectre des ondes électromagnétiques est présenté sur la Figure 1.3.

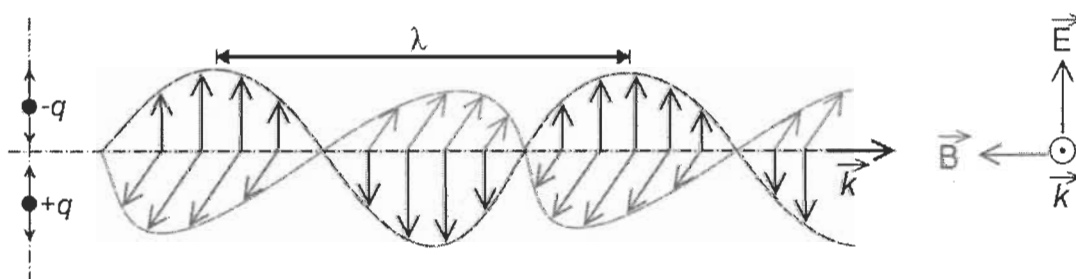


Figure 1.2 Schéma d'un rayonnement lumineux [10].

Une molécule qui absorbe un rayonnement lumineux, dans le domaine du visible, d'une longueur d'onde précise réfléchira toutes les autres longueurs d'onde du spectre visible. Ainsi, la coloration que nous observerons sera la couleur complémentaire à la couleur correspondant à la longueur d'onde d'absorption de la molécule. Par exemple, si une molécule absorbe dans la région verte du spectre visible, cette molécule nous apparaîtra rougeâtre. Nous pouvons voir le cercle chromatique sur la Figure 1.4.

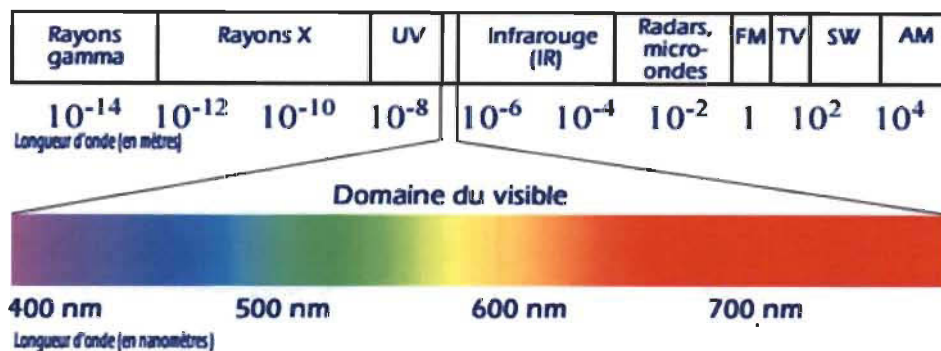


Figure 1.3 Spectre des ondes électromagnétiques [11].

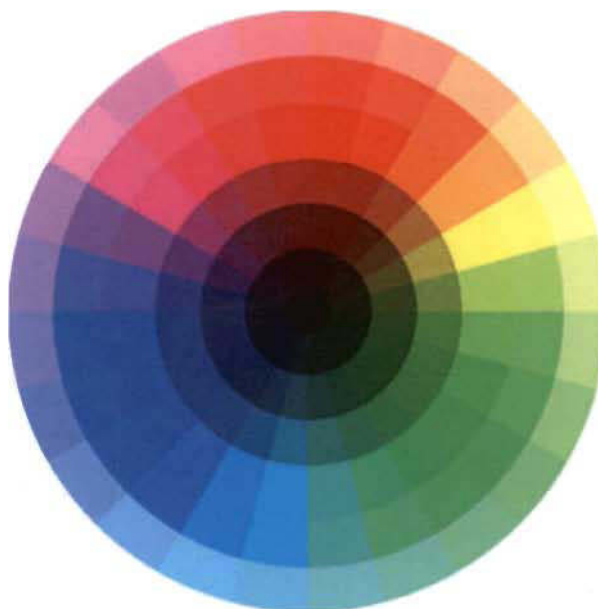


Figure 1.4 Cercle chromatique [12].

Une molécule sera colorée ou non selon l'énergie de ses transitions électroniques. Dans une molécule, il existe trois types d'orbitales, soit l'orbitale σ , l'orbitale π et l'orbitale n . Une orbitale moléculaire σ peut être formée de deux orbitales atomiques s ou d'une orbitale s et d'une orbitale p , ou à partir de deux orbitales atomiques p ayant leurs axes de symétrie colinéaires. Nous parlons alors de liaison σ . Une orbitale π est formée de deux orbitales

atomiques p ayant un recouvrement latéral. Nous parlons alors de liaison π . Une molécule constituée d'hétéroatomes ayant des paires d'électrons libres, comme l'oxygène ou l'azote, crée une orbitale moléculaire de type n [13]. Ces trois types d'orbitales moléculaires donnent naissance à quatre transitions électroniques possibles. Il y a la transition allant de l'orbitale σ liante à l'orbitale σ^* anti liante, la transition de l'orbitale π liante à l'orbitale π^* anti liante, la transition de l'orbitale non liante n à l'orbitale anti liante π^* et la transition de l'orbitale non liante n à l'orbitale anti liante σ^* . Nous pouvons voir la schématisation de ces transitions sur la Figure 1.5.

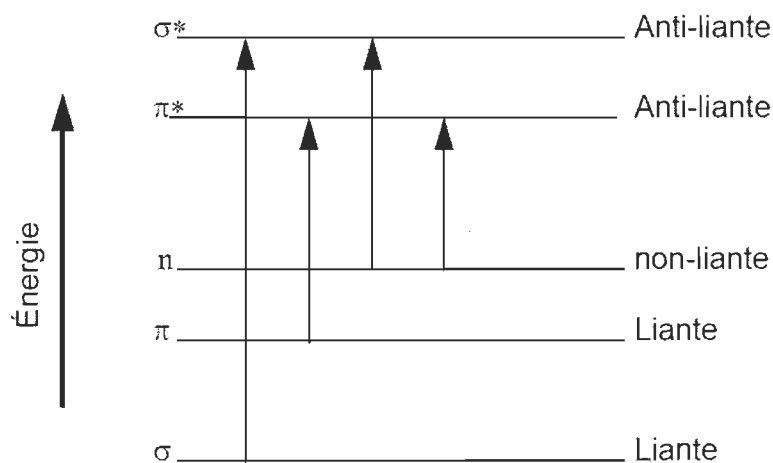


Figure 1.5 Transitions électroniques dans une molécule.

L'ordre d'énergie des transitions électroniques est, en général, le suivant :

$$n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^* < \sigma \rightarrow \sigma^*$$

Les transitions $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$ sont les plus faibles en énergie et sont donc celles que nous avons le plus de chance de rencontrer dans une molécule, dans des conditions normales d'observation. Ces transitions ont lieu entre 200 et 700 nm, soit dans le domaine de l'ultraviolet et du visible. Ainsi, des molécules ayant ce type de transitions seront colorées. Ce type de molécules est appelé chromophores [14]. Dans la lignine, les principaux groupements responsables de la coloration jaune sont les groupements carbonyles, phénoliques et les quinones ainsi que les doubles liaisons conjuguées.

1.4 Les molécules chromophores dans la lignine et leur formation

Les substances colorées qui se forment dans le papier exposé à la lumière sont nombreuses. Cependant, parmi les plus importantes on retrouve la coniféraldéhyde, les quinones et les stilbènes [15,16,17]. Nous pouvons voir leur structure sur la Figure 1.6.

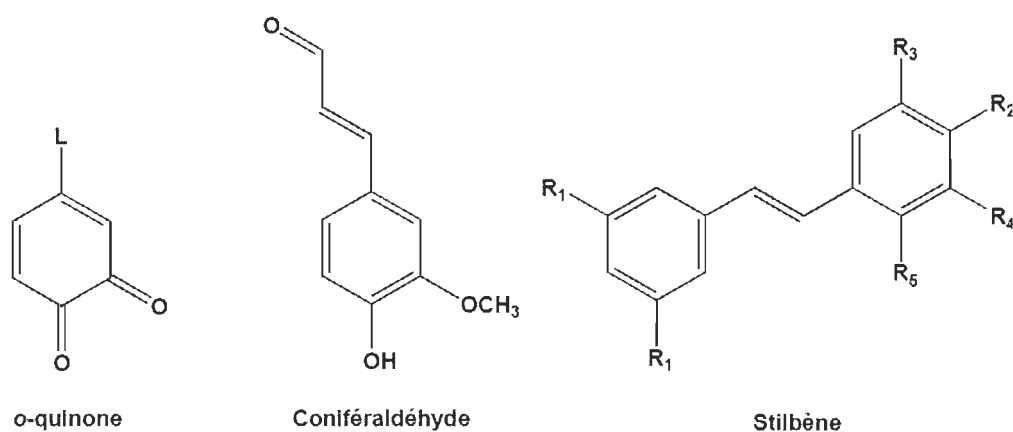


Figure 1.6 Principaux groupements colorés dans le papier.

Les *o*-quinones sont les molécules les plus dommageables dans la pâte, car elles ont un effet de catalyseur et accélèrent ainsi le photojaunissement de la pâte. Nous allons donc voir quelques mécanismes de formation de cette molécule.

Le premier mécanisme est l'arrachement du proton du groupement phénol par un groupement carbonyle à l'état excité pour former un radical phénoxy menant à une *o*-quinone. Nous voyons ce mécanisme sur la Figure 1.7. Le mécanisme suivant est la rupture du lien phénacyl- α -O-aryléther d'une molécule non phénolique pour former deux radicaux. Nous voyons le mécanisme sur la Figure 1.8.

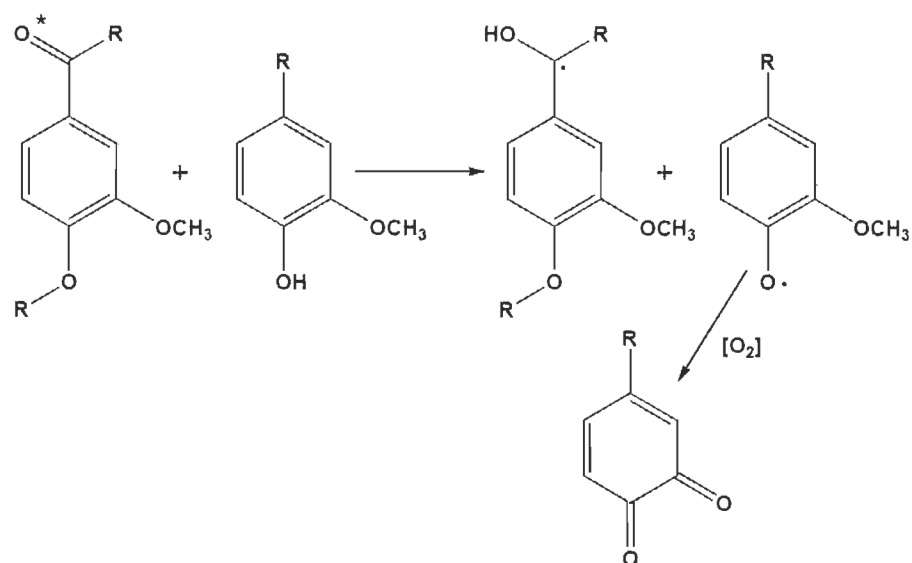


Figure 1.7 Schéma simplifié de l'arrachement du proton du groupement phénol par un groupement carbonyle à l'état excité [18].

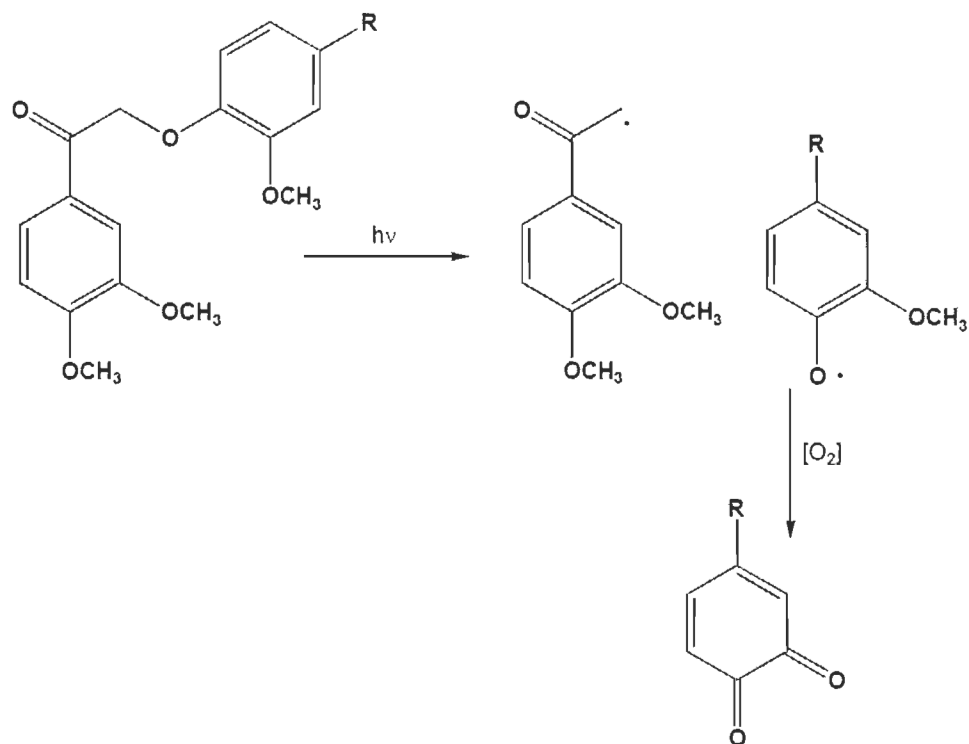


Figure 1.8 Schéma simplifié de la rupture du lien phénacyl- α -O-aryléther d'une molécule non phénolique [19].

Le dernier mécanisme que nous observerons est celui de la formation d'un radical phénoxy suite à la rupture du lien éther dans les radicaux de structure β -guaiacylglycérol. Nous pouvons observer ce mécanisme sur la Figure 1.9. Tous les mécanismes passent par la formation d'un radical qui mènera par la suite à une oxydation de la molécule pour former une quinone, molécule indésirable de par sa coloration jaune.

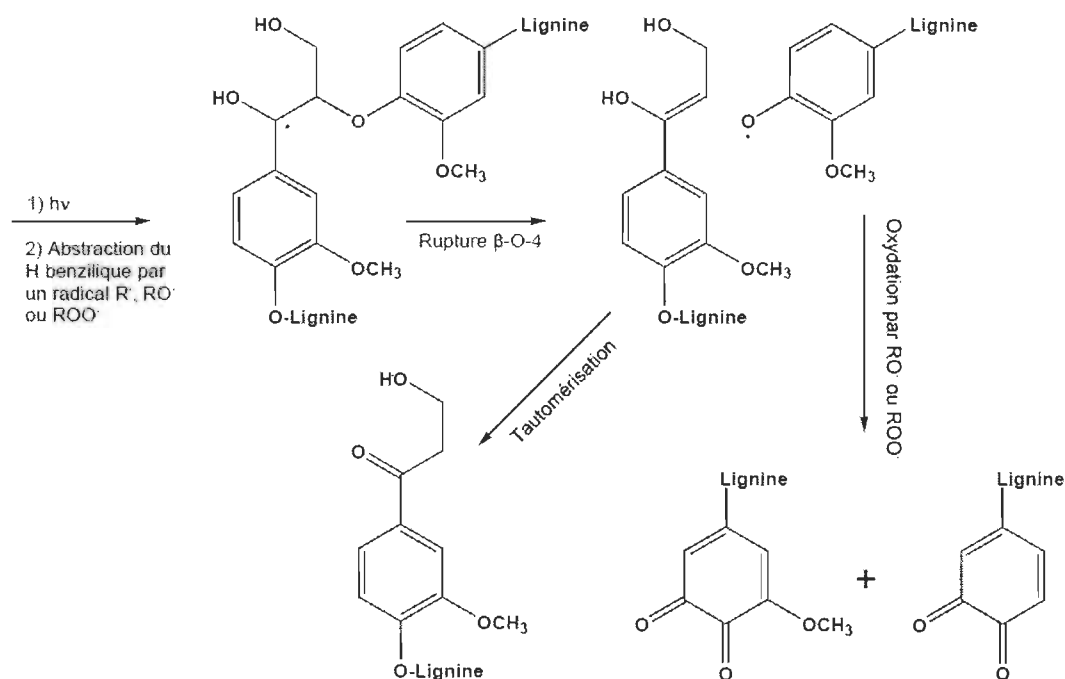


Figure 1.9 Schéma simplifié de la rupture homolytique du lien β -O d'un radical cétyle β -O-4 [20].

1.5 Moyen d'inhiber le photojaunissement de la lignine

Le photojaunissement de la lignine peut être partiellement inhibé par l'ajout de molécules protectrices sur les feuilles de papier. Toutefois, il ne s'agit pas d'enduire les feuilles de n'importe laquelle des molécules. Cette molécule, pour être efficace, doit absorber les ondes électromagnétiques dans la même région spectrale que la lignine, pour entrer en compétition avec celle-ci quant à l'absorption des photons. Aussi, il est très important que cette molécule, une fois excitée, revienne à son état fondamental par un processus de désactivation radiative,

c'est-à-dire que la molécule passe de son état excité à son état fondamental par émission d'un photon de fluorescence, afin de ne pas induire une dégradation de la lignine par transfert d'énergie. Le choix de molécules devient donc plus limité. Une bonne famille de candidats serait les agents fluorescents. Plus particulièrement les molécules de type diaminostilbènedisulfonique, car elles sont solubles dans l'eau, ont une bonne affinité pour la fibre du papier et sont peu toxiques pour l'homme ou l'environnement [21].

1.5.1 La fluorescence

Sachant que les molécules sélectionnées sont des molécules qui, une fois excitées, procèdent à une désactivation par voie radiative, soit la fluorescence, il est primordial d'expliquer ce qu'est la fluorescence.

Comme nous le savons, une molécule peut absorber l'énergie d'un photon et passer de son état fondamental (S_0) à un état excité, en général un état singulet excité (S_n). L'état fondamental S_0 est appelé HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*). On qualifie un état singulet lorsque tous les électrons de spins opposés sont appariés deux à deux, y compris l'électron excité vis-à-vis l'électron resté à l'état fondamental. Si le spin de l'électron à l'état fondamental était parallèle au spin de l'électron à l'état excité, nous parlerions alors de phosphorescence. Selon la loi de Kasha, une molécule ne peut revenir à l'état fondamental qu'à partir de l'état excité de plus basse énergie. Dans le cas de la fluorescence, il s'agit du niveau S_1 appelé LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) [22]. Donc, si le photon était de grande énergie et qu'il amenait l'électron à un état excité plus énergétique que l'orbitale LUMO, supposons à un état S_2 , l'électron perdrait son excédant d'énergie par conversion interne et par relaxation vibrationnelle. Une fois l'énergie de l'orbitale LUMO atteinte, l'électron retourne à l'état fondamental S_0 par émission d'un photon. Nous pouvons voir les niveaux d'énergie ainsi que les transitions possibles sur le diagramme de Jablonski, présenté à la Figure 1.10. Il est aisé de comprendre que l'énergie du photon émis est inférieure à l'énergie du photon initialement absorbé par la molécule. Cette différence de longueur d'onde entre le maximum d'excitation et le maximum d'émission est appelée déplacement de Stokes [23]. Nous pouvons voir ce phénomène sur la Figure 1.11.

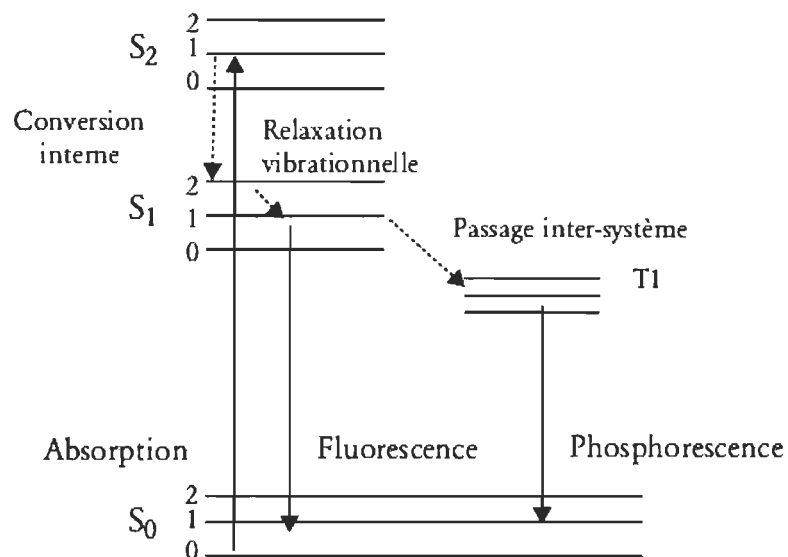


Figure 1.10 Diagramme de Jablonski [24].

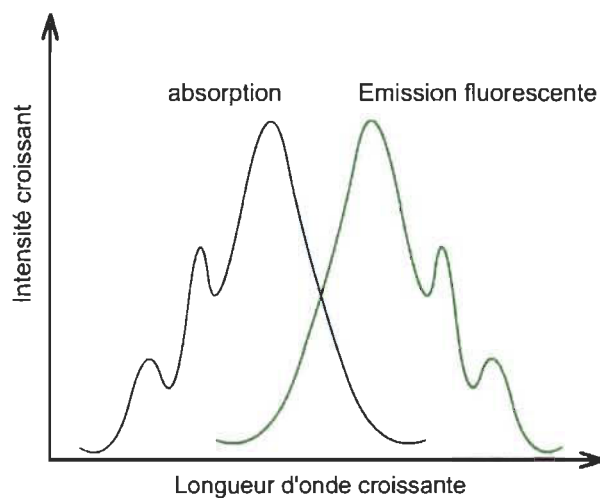


Figure 1.11 Déplacement de Stokes.

Les molécules fluorescentes retournent donc à leur état fondamental par émission d'un photon. Cependant, ce n'est pas 100 % des molécules qui effectuent de la fluorescence qui utiliseront cette voie de désactivation. Il arrive que parfois la voie de désactivation non radiative qu'est la conversion interne soit adoptée. Dans ce cas, nous comprenons qu'il n'y a pas de fluorescence, mais perte d'énergie vibrationnelle. Nous pouvons voir les processus

de désactivation radiatifs et non radiatifs sur la Figure 1.12, où k_r^S est la constante de vitesse pour la désactivation radiative de l'état S_1 vers l'état S_0 avec phénomène de fluorescence, k_{ci}^S est la constante de vitesse pour la conversion interne de l'état S_1 à l'état S_0 . k_{cis}^S est la constante de vitesse pour le passage intersystème. k_r^T est la constante de vitesse de la désexcitation radiative de l'état T_1 à l'état S_0 engendrant un phénomène de phosphorescence. k_{nr}^T est la constante de vitesse de désexcitation non radiative du passage de l'état T_1 à l'état S_0 .

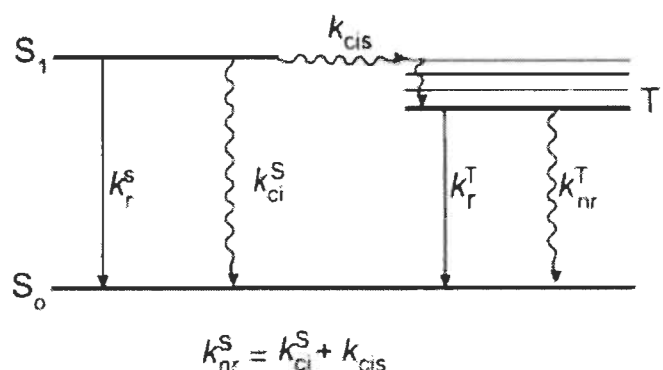


Figure 1.12 Processus radiatifs et non radiatifs [25].

Deux paramètres importants lorsque l'on parle de fluorescence sont le temps de vie de fluorescence et le rendement quantique de fluorescence. Le temps de vie de fluorescence d'une molécule est relié aux constantes de vitesse de la désactivation radiative et non radiative de la façon qui suit :

$$\tau_s = \frac{1}{k_r^S + k_{nr}^S} \quad \text{Équation 1.3}$$

Le rendement quantique de fluorescence représente la fraction de molécules excitées qui retournent à l'état fondamental S_0 avec émission de photon de fluorescence. Si nous le relient aux constantes de vitesses, nous obtenons la relation qui suit :

$$\Phi_f = \frac{k_r^S}{k_r^S + k_{nr}^S} = k_r^S \tau_s \quad \text{Équation 1.4}$$

1.5.2 Les agents fluorescents

Pour nos différentes études, nous avons utilisé des agents fluorescents (FWA) appartenant à la même famille, soit celle des acides diaminostilbènedisulfoniques. La Figure 1.13 nous montre la structure générale d'une molécule de cette famille, ayant la possibilité de se voir ajouter un substituant en X et un en Y.

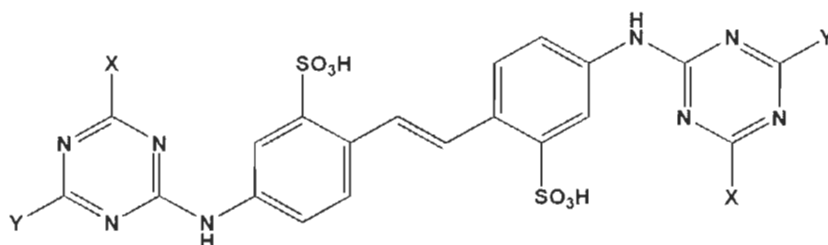


Figure 1.13 Structure générale d'un noyau diaminostilbènedisulfonique.

Nous avons aussi utilisé une molécule différente, soit le distyrylbiphényldisulfonique qui est le FWA-21. Sa structure est présentée sur la Figure 1.14.

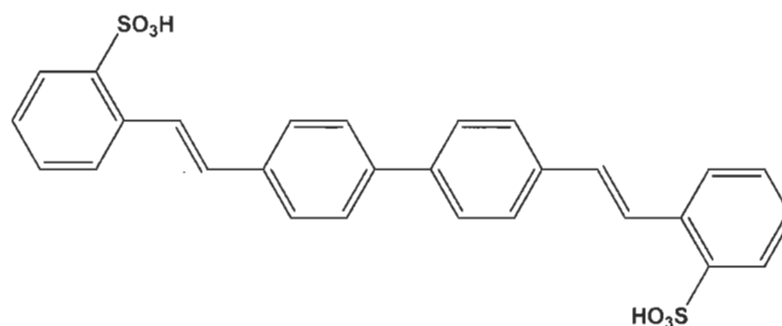


Figure 1.14 Agent fluorescent distyrylbiphényldisulfonique (FWA-21).

Les agents fluorescents sont des molécules largement utilisées dans l'industrie. Ils servent à augmenter artificiellement la blancheur de certains produits, ils sont des trompe-l'œil. On les utilise donc dans les détergents, les textiles, les papiers fins, les plastiques, les cosmétiques et les peintures. L'un des avantages des molécules d'agents fluorescents, de la famille des diaminostilbènedisulfonique, est sa faible toxicité, qui est pratiquement inexistante [26]. Les agents fluorescents de cette famille absorbent dans le proche ultraviolet et réémettent dans la

région bleue du spectre électromagnétique, comme nous pouvons le voir sur la Figure 1.15. Ainsi, dans notre cas ils pourraient aider à diminuer l'aspect jaune d'une feuille ayant subi une réversion de blancheur, car nous savons que le bleu est la couleur complémentaire du jaune.

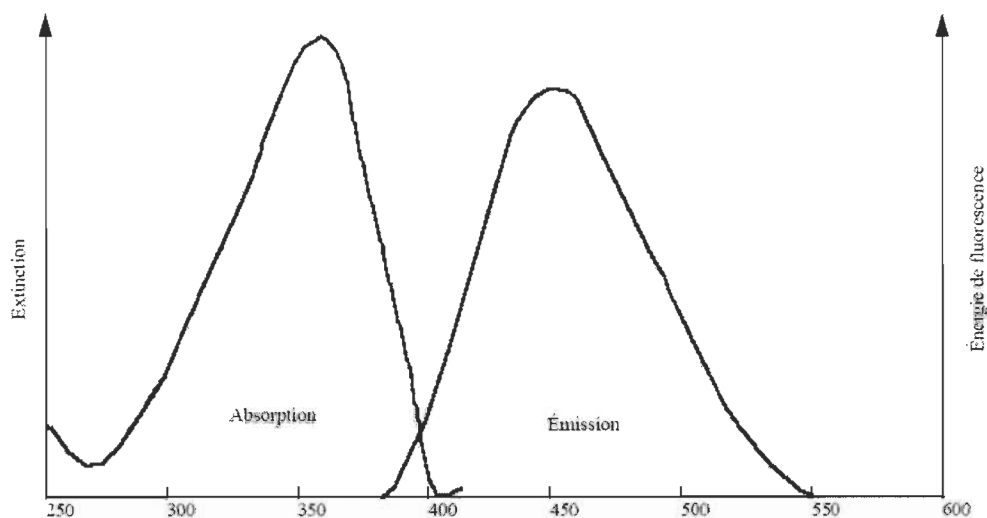


Figure 1.15 Spectre d'absorption et d'émission d'un agent fluorescent en solution aqueuse [27].

Pour que les molécules d'agents fluorescents soient efficaces, elles doivent avoir plusieurs caractéristiques essentielles, comme d'absorber aux mêmes longueurs d'onde que la lignine (240 à 380 nm). Aussi, elles doivent avoir un coefficient d'absorption molaire élevé à cette longueur d'onde. Le coefficient d'absorption molaire de la molécule est directement proportionnel à la probabilité de transition de l'électron à cette longueur d'onde. Nous verrons les détails de cette relation un peu plus loin.

Une autre qualité pour un bon agent serait qu'il fluoresce dans la région bleue du spectre électromagnétique, soit entre 400 et 500 nm. Ainsi, il pourrait contrer l'aspect jaune de la feuille, comme un trompe-l'œil. Un agent efficace doit avoir un rendement quantique de fluorescence élevé (Φ). Comme le rendement quantique de fluorescence représente le nombre de molécules qui opéreront pour un processus de désactivation radiative, nous comprendrons que si nous voulons qu'un agent fluorescent soit efficace, il doit avoir un rendement

quantique de fluorescence le plus élevé possible. La raison est que s'il procède plutôt par une désactivation par voie non radiative, il y aura dissipation d'énergie dans le système. Cette énergie pourrait être néfaste à la lignine, car celle-ci pourrait l'absorber. Nous voulons donc éviter cette voie de désactivation. Pour terminer, un agent fluorescent efficace doit être soluble dans l'eau, pour être facilement utilisable en industrie.

1.5.3 Probabilité de transition, coefficient d'absorption molaire et force de l'oscillateur

Le coefficient d'absorption molaire de la molécule, à une longueur d'onde donnée, est directement relié à la probabilité de transition de l'électron à cette longueur d'onde. Nous pouvons voir cette relation dans les équations qui suivront. L'équation du moment de transition s'écrit comme suit :

$$R^{nm} = \int \Psi_n \mu \Psi_m d\tau \quad \text{Équation 1.5}$$

où R^{nm} est le moment de transition, Ψ_n et Ψ_m sont les fonctions d'onde de l'état initial et de l'état final et μ est l'opérateur moment dipolaire. L'équation de probabilité de transition s'écrit comme suit :

$$B_{nm} = \frac{8\pi^3}{(4\pi\epsilon_0)3h^2} |R^{nm}|^2 \quad \text{Équation 1.6}$$

où B_{nm} est la probabilité de transition, ϵ_0 est la permittivité du vide, [28] et h , la constante de Planck. Nous retrouvons la probabilité de transition dans l'équation de l'intégrale du coefficient d'absorption molaire selon la relation qui suit :

$$\int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = \frac{N_A h \tilde{\nu}_{nm} B_{nm}}{\ln 10} \quad \text{Équation 1.7}$$

où ν_{nm} est le nombre d'onde moyen de l'absorption et N_A , le nombre d'Avogadro. Nous voyons donc que le coefficient d'extinction molaire est directement proportionnel à la

probabilité de transition B_{nm} . Ainsi donc, plus le coefficient est élevé, plus la probabilité de transition sera élevée.

La probabilité de transition est aussi reliée à la force de l'oscillateur f_{nm} de la transition. L'équation de la force de l'oscillateur est la suivante :

$$f_{nm} = \frac{4\epsilon_0 m_e c^2 \ln 10}{N_A e^2} \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad \text{Équation 1.8}$$

où m_e est la masse de l'électron, c représente la vitesse de la lumière dans le vide et e est une constante mathématique (parfois appelée nombre d'Euler ou constante de Néper), valant 2,71828. En remplaçant l'équation du moment de transition dans l'équation de la probabilité de transition, nous obtenons la probabilité de transition liée aux fonctions d'onde des états initial et final.

$$B_{nm} = \frac{8\pi^3}{(4\pi\epsilon_0)3h^2} \left| \int \Psi_n \mu \Psi_m d\tau \right|^2 \quad \text{Équation 1.9}$$

Maintenant en remplaçant l'équation 1.9 dans l'équation 1.7, nous obtenons l'intégrale du coefficient d'extinction molaire de la molécule, à un nombre d'onde donné, en fonction des fonctions d'onde des états.

$$\int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = \frac{2\pi^2 N_A \tilde{\nu}_{nm}}{3h\epsilon_0 \ln 10} \left| \int \Psi_n \mu \Psi_m d\tau \right|^2 \quad \text{Équation 1.10}$$

En remplaçant l'équation 1.10 dans l'équation 1.8, nous obtenons la forme finale de l'équation servant à calculer la force de l'oscillateur [29,30].

$$f_{nm} = \frac{4\pi c^2 \tilde{\nu}_{nm}}{3\hbar e^2} \left| \int \Psi_n \mu \Psi_m d\tau \right|^2 \quad \text{Équation 1.11}$$

La force de l'oscillateur est un paramètre très important dans notre étude utilisant la modélisation moléculaire. Il est à noter que ce paramètre a une valeur sans unité.

1.5.3.1 Dégradation des agents fluorescents

Les agents fluorescents en solution aqueuse, en présence de rayons ultraviolets, subissent une photodégradation [31,32]. En effet, il a été démontré que les agents fluorescents, de type diaminostilbènesulfonique, se scinderaient en deux au niveau de leur double liaison stilbène pour former deux molécules d'aldéhydes. Il est donc primordial que les agents fluorescents utilisés soient stables dans des conditions normales de manipulation, c'est-à-dire sous lumière de laboratoire et en solutions aqueuses.

1.6 La spectroscopie d'absorption UV-Visible

Comme nous utilisons la spectroscopie d'absorption UV-Visible pour certaines de nos analyses, nous allons faire un survol de la théorie derrière cette méthode d'analyse. Nous avons déjà suffisamment parlé de l'absorption de photon par une molécule, ainsi que des transitions électroniques se produisant suite à cette absorption. Nous parlerons plutôt de la théorie de l'appareillage. La spectroscopie UV-Visible nous permet de quantifier plusieurs propriétés d'une molécule. Tout d'abord, le fonctionnement de l'appareil est simple. Il y a deux compartiments, un pour placer la cuve de mesure (échantillon) et l'autre pour placer la cuve de référence. La cuve mesure contient la molécule à analyser, en concentration connue, dans un solvant. La cuve référence contient le solvant pur. Le schéma de l'appareil est montré sur la Figure 1.16.

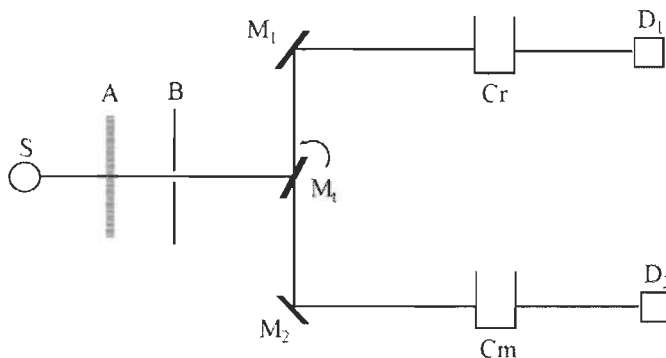


Figure 1.16 Schéma d'un spectrophotomètre [33].

Sur ce schéma, S représente la source lumineuse polychromatique, A est un réseau qui disperse la lumière, B est le monochromateur qui permet d'avoir un faisceau monochromatique. M_t est le miroir tournant, envoyant alternativement le faisceau monochromatique au miroir M_1 et M_2 . C_m et C_r sont respectivement les cuves échantillon et référence et D_1 et D_2 sont les détecteurs. Le principe de l'analyse est le suivant : des faisceaux de longueurs d'onde données traversent à tour de rôle à la fois la cuve échantillon et la cuve référence. Le faisceau transmis par la cuve référence qui atteint le détecteur est la référence pour l'intensité initiale du faisceau, pour ce système et a pour symbole I_0 . Une partie du faisceau traversant la cuve échantillon est absorbé par les molécules présentes en solution et une partie atteint le détecteur. L'intensité du faisceau détecté a pour symbole I . L'absorbance de l'échantillon à la longueur d'onde donnée se situe entre 0 et 1 et suit la loi de Beer-Lambert qui est la suivante :

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad \text{Équation 1.12}$$

Un graphique de l'absorbance de l'échantillon à chacune des longueurs d'onde de balayage est ensuite tracé. Nous pouvons de cette façon voir le ou les maximums d'absorption de la molécule. La loi de Beer-Lambert lie aussi l'absorbance de la molécule à son coefficient d'extinction molaire et à sa concentration dans la solution de la façon qui suit :

$$A = \epsilon cl \quad \text{Équation 1.13}$$

où l représente la largeur de la cuvette, c représente la concentration de la solution et ϵ , le coefficient d'extinction molaire, à la longueur d'onde donnée ayant pour unité $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$. La spectroscopie UV-Visible est une méthode simple, rapide, qui permet d'effectuer des analyses qualitatives, comme la détermination de groupements fonctionnels, et quantitatives, comme des analyses de concentrations, des cinétiques de réactions.

1.7 La spectroscopie de réflectance

1.7.1 La théorie de Kubelka-Munk

La loi de Beer-Lambert n'est applicable que pour une solution, un gaz ou un solide transparent isotrope et homogène. Or, nous savons que nos échantillons sont des feuilles minces, soit un solide opaque et diffusant. Alors, si nous désirons utiliser la spectroscopie pour quantifier la concentration en chromophores dans les feuilles, en fonction du temps de réversion, nous devons nous servir de la spectroscopie de réflectance. Les relations de Kubelka et de Munk servent à calculer le coefficient d'absorption de la lumière, qui est directement proportionnel à la concentration de chromophores dans la pâte, selon l'équation suivante [34,35] :

$$k_{\lambda} = 2,303\epsilon_{\lambda}c \quad \text{Équation 1.14}$$

où k_{λ} est le coefficient d'absorption à la longueur d'onde donnée, ϵ_{λ} est le coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde et c , la concentration de l'analyte.

Toutefois, pour que les relations de Kubelka et de Munk soient valides, la concentration en chromophores formés dans les échantillons de feuilles doit être uniforme dans l'entièreté de la feuille. Si nous avons une feuille beaucoup trop épaisse, la quantité de photons qui atteindra la surface de la feuille sera nettement supérieure à la quantité de photons qui atteindra le centre de la feuille, ou même l'autre côté de la feuille. Ainsi, la quantité de chromophores à la surface de la feuille serait beaucoup plus grande que celle au centre ou à

l'endos de la feuille. Pour pallier ce problème, nous devons utiliser des feuilles extrêmement minces, permettant une irradiation uniforme sur toute l'épaisseur de celles-ci.

Lorsque la lumière frappe une feuille, les rayons peuvent être diffusés (4-4'), absorbés (2) et transmis (1-1', 3-3', 5-5', 6-6'), comme nous le voyons sur la Figure 1.17 [36].

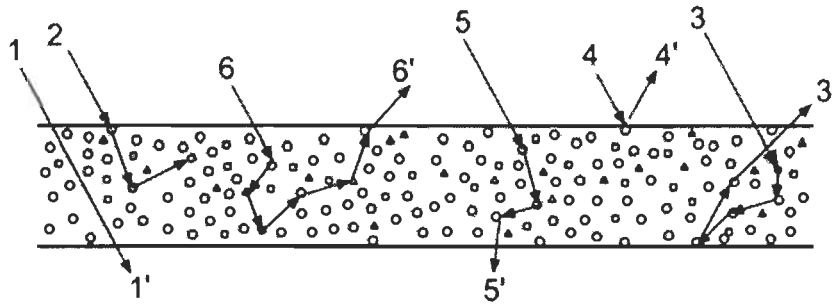


Figure 1.17 Cheminements possibles des photons frappant une feuille de papier.

Afin de déterminer la valeur du coefficient d'absorption de la lumière, nous devons déterminer la valeur du coefficient de diffusion de la lumière (s) ainsi que la valeur de la réflectance d'une feuille d'épaisseur infinie (R_∞), car ces paramètres sont reliés entre eux selon l'équation suivante :

$$f(R_\infty) = \frac{k}{s} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad \text{Équation 1.15}$$

où $f(R_\infty)$ est la fonction de rémission de Kubelka-Munk. Le coefficient de diffusion de la lumière se calcule en utilisant le grammage de l'échantillon (w), qui est son poids par mètre carré, ainsi qu'en mesurant la réflectance de l'échantillon placé sur un fond noir (R_0). Nous voyons cette relation dans l'équation qui suit :

$$s = \frac{1}{w} \frac{R_\infty}{1 - R_\infty^2} \ln \left[R_\infty \left(\frac{1 - R_\infty R_0}{R_\infty - R_0} \right) \right] \quad \text{Équation 1.16}$$

Évidemment, nous comprenons qu'il est impossible d'avoir une feuille d'épaisseur infinie pour le calcul de la réflectance R_{∞} . Cependant, il est possible de calculer la valeur de cette réflectance en mesurant la réflectance de l'échantillon placé sur un fond blanc (R_B), la réflectance de ce fond blanc (R_W) et en utilisant la valeur de la réflectance sur fond noir, de la façon qui suit :

$$R_{\infty} + \frac{1}{R_{\infty}} = \frac{R_0 - R_B + R_W}{R_W R_0} + R_B \quad \text{Équation 1.17}$$

Afin d'isoler R_{∞} , paramètre se retrouvant dans l'équation de calcul du coefficient d'absorption de la lumière, nous allons multiplier chaque côté de l'équation 1.17 par R_{∞} . Ainsi, nous obtenons une équation polynomiale du second degré, facile à résoudre. La forme générale pour de notre équation est la suivante :

$$ax^2 - bx + c = 0 \quad \text{Équation 1.18}$$

Dans notre équation de R_{∞} , $a = c = 1$ et b est égale à tous les termes se retrouvant à droite de l'équation, soit $\frac{R_0 - R_B + R_W}{R_W R_0} + R_B$.

En gardant en tête que nous ne pouvons pas avoir une valeur de réflectance négative, la résolution de l'équation quadratique nous permet d'isoler la valeur de R_{∞} , de cette façon :

$$R_{\infty} = \frac{b - \sqrt{b^2 - 4}}{2} \quad \text{Équation 1.19}$$

Ainsi, en mesurant la réflectance de l'échantillon sur fond noir, sur fond blanc et la réflectance du fond blanc, nous sommes en mesure de remplacer toutes ces valeurs et obtenir le coefficient d'absorption de la lumière de l'équation qui suit :

$$f(R_{\infty}) = \frac{k}{s} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad \text{Équation 1.20}$$

1.7.2 La sphère intégrante

Les différentes mesures de réflectance sont obtenues grâce à un spectrophotomètre UV-Visible, muni d'une sphère intégrante. Le fonctionnement est simple, le faisceau incident provenant du monochromateur frappe l'échantillon (la feuille mince) et est réfléchi à l'intérieur de la sphère. Cette sphère est conçue de façon à ce qu'ultimement, tous les rayons réfléchis se combinent en son centre, où est placé un détecteur. Nous pouvons voir le schéma de la sphère intégrante sur la Figure 1.18. Dans notre cas, la référence est constituée du même polymère que l'intérieur de la sphère, soit du polytétrafluoroéthylène compacté.

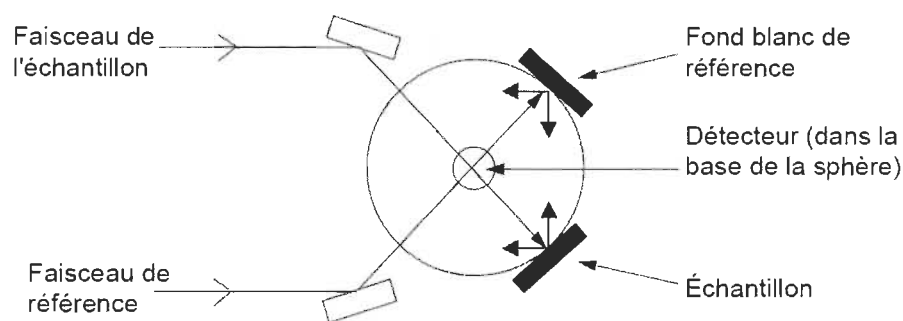


Figure 1.18 Schéma de la sphère intégrante [37].

1.8 La modélisation moléculaire

Comme nous utilisons la modélisation moléculaire dans une partie de notre étude, il est justifié de faire un survol de la théorie.

La chimie numérique utilise les mathématiques et des principes théoriques pour résoudre des problèmes en chimie. La modélisation moléculaire fait partie de la chimie numérique et est axée sur la prévision du comportement de molécules individuelles placées dans un système chimique. Elle nous permet de calculer plusieurs propriétés de molécules ou de réaction, entre autres comme [38] :

- chaleur de formation;
- énergie de liaison;
- énergie et structures des états de transitions (énergie d'activation);

- cinétique, mécanismes et voies de réactions;
- distribution de charge dans les molécules;
- effet d'ajout de substituant;
- potentiel d'ionisation et affinité électronique;
- fréquences vibrationnelles (Spectre IR et Raman);
- transitions électroniques (Spectre UV-Visible).

Les techniques de modélisation moléculaire peuvent être classées en plusieurs catégories, soit la méthode *ab initio*, la méthode semi-empirique (SE), la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et la méthode mécanique moléculaire (MM).

1.8.1 Mécanique moléculaire

Dans ce modèle, les molécules sont faites d'atomes et de liaisons et il utilise les équations d'un système masse-ressort développées en physique pour la mécanique classique. Les positions des atomes sont ajustées pour reproduire le plus fidèlement possible certains paramètres provenant de mesures expérimentales, comme la longueur des liaisons et les angles de liaisons. La mécanique moléculaire n'est pas basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger. Ainsi, aucune propriété faisant intervenir des électrons ne peut être calculée avec cette méthode. La mécanique moléculaire fait les calculs en supposant que toutes les propriétés des liaisons sont identiques dans la molécule. Cette méthode est très utilisée pour l'optimisation initiale de la géométrie de la molécule, afin d'avoir l'énergie conformationnelle minimale, car cette méthode est la plus rapide et ainsi il est possible de gagner du temps en l'utilisant.

En MM, les propriétés des molécules sont calculées grâce à un champ de forces. Un champ de forces se caractérise par une équation qui réunit chacune des équations d'énergies des paramètres d'une molécule. On peut voir un exemple général d'une équation de champ de forces dans l'équation suivante :

$$E_{\text{sterique}} = E_{\text{str}} + E_{\text{bnd}} + E_{\text{tor}} + E_{\text{oop}} + E_{\text{vdw}} \quad \text{Équation 1.21}$$

où E_{str} est l'énergie d'élongation de liaison. E_{bnd} est l'énergie de flexion de l'angle de liaison et sa valeur est moyennement élevée. E_{tor} est l'énergie de torsion d'un angle et sa valeur est très faible. E_{oop} est l'énergie de la déformation hors du plan. L'énergie des interactions de Van der Waals, E_{vdw} , est très élevée. Les détails des calculs de chacune des énergies de l'équation 1.21, ainsi que les images de ce que représente chacune des opérations effectuées à la liaison carbone-carbone, sont placés à l'Annexe A de ce document.

Plusieurs champs de forces sont disponibles dans les logiciels de modélisation moléculaire. Chacun d'eux est adapté pour un type de molécule en particulier, par exemple AMBER (*Assisted Model Building with Energy Refinement*) est un champ de forces spécialisé dans l'étude des protéines et des acides nucléiques [39]. CHARMM (*Chemistry at HARvard Molecular Mechanics*) est spécialisé pour les études biologiques et pharmaceutiques, pour les micelles et les macromolécules [38]. MMx (MM1, MM2, MM3, etc.) et MMFF (*Merck Molecular Force Field*) sont optimisés pour les études de molécules organiques.

La MM est la méthode la plus simple en modélisation moléculaire et elle est aussi la moins coûteuse en temps de calcul. Elle permet de modéliser de gros systèmes de faible symétrie, comme les protéines.

1.8.2 *Ab initio*

Dans ce modèle, chaque molécule est constituée d'un noyau atomique chargé positivement dans un nuage d'électrons négatifs. Ce modèle est uniquement basé sur la physique quantique pour décrire les attractions et les répulsions entre les charges. Aucun paramètre expérimental n'est utilisé dans les calculs [40]. Des trois méthodes, *ab initio* est celle qui fournit les résultats les plus précis. Les méthodes de modélisation moléculaire *ab initio* utilisent les principes de mécanique quantique dans la détermination de différentes propriétés de la matière. Cette méthode utilise des jeux de bases (approximations mathématiques) pour résoudre l'équation de Schrödinger. La technique la plus utilisée de cette méthode de calcul est la théorie de Hartree-Fock [41]. L'équation générale de Schrödinger englobe une fonction d'onde qui varie en fonction du temps et une fonction d'onde qui varie en fonction de la

position. Il est possible de manipuler l'équation et d'obtenir celle-ci sous une forme où la variation en fonction du temps et la variation en fonction de la position sont indépendantes l'une de l'autre [42,43]. Il est donc possible de résoudre l'équation maintenant en ne prenant en considération que la portion variant en fonction de la position et inclure la portion variant dans le temps dans une constante. C'est la base de la première approximation de la théorie de Hartree-Fock. La seconde approximation de cette théorie est que, sachant que la masse de l'électron est nettement plus petite que la masse du noyau, sa vitesse sera plus grande que celle du noyau. Nous pouvons donc assumer que les électrons répondent de façon instantanée aux mouvements du noyau et dans ce cas, la portion correspondant au terme d'énergie cinétique du noyau peut être omise dans l'écriture de l'Hamiltonien, servant à résoudre l'équation de Schrödinger. Une autre approximation est de prendre la fonction d'onde de la molécule comme la combinaison de la fonction d'onde de chaque électron. Ainsi, pour un système à n électrons, on obtient l'équation suivante :

$$\Psi_{\text{mol}}(1,2,\dots,n) = \Psi_1\Psi_2\dots\Psi_n \quad \text{Équation 1.22}$$

où Ψ_{mol} est la fonction d'onde de la molécule et Ψ_1 à n sont les fonctions d'onde de chaque électron. Ainsi, l'équation de Schrödinger à plusieurs électrons est transformée en plusieurs équations à un électron. Chaque équation est résolue et nous permet d'obtenir la fonction d'onde de chaque électron, appelé orbitale. Cependant, cette approximation revient à prendre chaque électron individuellement et traiter les autres électrons ainsi que le noyau comme étant un champ électrique. Nous obtenons de cette façon une interaction coulombique moyenne, non explicite. Cette approximation a pour conséquences que la longueur des liaisons est souvent trop courte et l'énergie de la molécule, trop grande.

Le terme « jeu de base » en modélisation moléculaire sert à décrire le nombre de gaussiennes contractées décrivant les orbitales atomiques. L'inconvénient d'utiliser une méthode *ab initio* est le temps de calcul très long. Le temps de calcul est égal à N^4 , où N est le nombre de fonctions de bases, égal au nombre d'électrons dans la molécule. On comprend donc que les temps de calcul peuvent rapidement devenir astronomiques. Pour remplacer ces termes omis, on utilise une paramétrisation, qui corrèle les résultats de calculs avec les résultats expérimentaux.

1.8.3 Semi-empirique

Ce modèle est un hybride entre le modèle *ab initio* et le modèle de mécanique moléculaire entièrement paramétrée à partir de données expérimentales. Dans cette méthode, les électrons de cœurs, ou sous-valenciels sont omis. De plus, dans les jeux de bases, certaines intégrales à deux électrons sont omises. Pour remédier à ce problème, la méthode utilise une paramétrisation, obtenue d'une corrélation entre les résultats de calculs et les valeurs expérimentales. Une méthode semi-empirique est beaucoup moins coûteuse en temps de calcul qu'une méthode *ab initio*, nous parlons ici de N^3 à la place de N^4 . Cependant, cette méthode est moins fiable, surtout lors de la modélisation de nouvelles molécules.

1.8.4 La théorie de la fonctionnelle de densité

Cette méthode calcule l'énergie d'une molécule à partir de la densité électronique plutôt qu'à partir de fonctions d'ondes. Si un potentiel externe est appliqué à un gaz d'électrons, celui-ci détermine l'état fondamental du système ainsi que sa densité de charge. Ainsi, la densité de charge est utilisée comme fonction principale dans le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité et permet de reformuler l'équation de Schrödinger dans un langage de type champ classique [44]. Cette expression de l'équation de Schrödinger permet en principe d'obtenir une solution exacte de l'état fondamental. La théorie de la fonctionnelle de densité utilise l'approche de Kohn-Sham pour résoudre des systèmes réels. Dans cette approche, le système est considéré fictif avec N fermions sans interactions mutuelles [45]. Comme ces particules sont sans interactions, le système peut exactement être représenté par la forme d'un produit antisymétrisé d'orbitales de Kohn-Sham. Pour que cette expression des orbitales soit ramenée dans un système réel, on introduira dans les équations le potentiel externe du système réel. Aussi, dans les équations, la densité et l'énergie des pseudo particules sont identiques à la densité et à l'énergie des électrons dans un système réel.

Le temps de calcul pour la méthode DFT se situe dans la même zone que pour une méthode semi-empirique, soit de N^3 .

1.9 Études antérieures

Mon projet de recherche s'inscrit à la suite de plusieurs années de recherche dans le domaine des pâtes et papier et de l'inhibition de la réversion de blancheur dans les pâtes à haute teneur en lignine. En fait, le projet a été amorcé en 1996 par M. Steve Bourgoing.

1.9.1 Steve Bourgoing

Lors de ses études, M. Bourgoing a d'abord testé l'efficacité de diverses molécules à inhiber le photojaunissement de la lignine en présence de rayonnement ultraviolet. Ces molécules ont en commun la façon dont elles retournent à l'état fondamental après l'absorption d'un photon. Elles émettent de façon spontanée un photon de plus basse énergie. C'est le phénomène de fluorescence. Ces molécules provenaient de différentes familles de molécules comme les stilbènes sulfonés, les triazines, les marqueurs fluorescents et les benzophénones. Il pouvait ainsi vérifier si certaines familles étaient plus efficaces que d'autres pour inhiber le photojaunissement de la lignine.

La technique qu'il a utilisée pour déterminer l'efficacité des agents fluorescents est de vaporiser ceux-ci sur des feuilles minces, en concentration connue et limitée. Par la suite, il a pris des lectures de réflectance des échantillons au temps 0. Ensuite, il a vieilli les échantillons dans un photoréacteur simulant un vieillissement accéléré par la lumière du jour. Entre chaque temps de réversion, il a pris des lectures de réflectance de chaque échantillon. Les lectures de réflectance à différents temps de réversion permettent d'utiliser les équations de Kubelka-Munk. L'un des paramètres de ces équations est directement relié à la quantité de chromophores dans la pâte et nous permet de dire si un agent fluorescent est efficace ou non. Les équations de Kubelka et Munk sont vues en détail dans le chapitre II de ce document.

La conclusion de cette première étude est que les stilbènes, de par leur efficacité relativement bonne, leur faible coût de production et leur bonne solubilité dans l'eau, sont les molécules les plus avantageuses à utiliser pour inhiber le photojaunissement de la lignine dans les pâtes à haut rendement.

M. Bourgoing a aussi étudié le rendement quantique de fluorescence (Φ_f) de divers agents fluorescents dans le but de déterminer si ce seul paramètre pouvait prédire l'efficacité des agents fluorescents à inhiber le photojaunissement de la lignine dans les pâtes à haut rendement. Le rendement quantique de fluorescence est l'efficacité de fluorescence d'une molécule. Ce paramètre correspond au rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés par la molécule. La méthode que M. Bourgoing a utilisée pour calculer le rendement quantique de ses molécules a été la comparaison entre un standard connu selon la formule suivante :

$$\Phi_f = \frac{I_{F_inc}}{I_{F_std}} \times \frac{A_{std}}{A_{inc}} \times \Phi_{F_std} \quad \text{Équation 1.23}$$

où I est l'intensité de fluorescence de l'inconnu ou du standard. Cette intensité est calculée en prenant l'aire sous la courbe du spectre de fluorescence. A est l'absorbance de l'inconnu ou du standard à la longueur d'onde d'excitation. Il a utilisé comme standard pour cette expérimentation l'anthracène.

La conclusion de cette étude a été surprenante. Puisque les agents fluorescents les plus efficaces ne sont pas nécessairement ceux qui ont le meilleur rendement quantique de fluorescence, M. Bourgoing arrive à la conclusion que l'efficacité des agents fluorescents à inhiber le photojaunissement de la lignine n'est pas uniquement liée à la voie de désactivation des molécules fluorescentes.

Pour terminer avec les études de M. Steve Bourgoing, celui-ci a testé la résistance des FWA aux rayons ultraviolets. Pour cette expérimentation, M. Bourgoing tentait de déterminer si l'irradiation des échantillons d'agents fluorescents sur feuilles minces, dans le photoréacteur, ne serait pas trop intense et créerait une dégradation prématurée des agents fluorescents. Pour ce faire, il adapte des échantillons d'agents fluorescents sur des feuilles minces à un porte-échantillon de spectrophotomètre à fluorescence. Il mesure ainsi l'intensité de fluorescence en réflectance. Il procède à des lectures à différents temps de réversion et peut ainsi calculer la variation de l'intensité (Δint) en fonction du temps, ce qui permet d'établir une cinétique de dégradation pour chacun des produits.

La conclusion de cette étude est que les agents fluorescents se dégradent rapidement dans les conditions expérimentales utilisées. Il semblerait qu'après 100 minutes d'irradiation, de 30 à 50 % de l'agent fluorescent soit dégradé, selon la molécule. Cependant, cela ne veut absolument pas dire que la façon de procéder est inappropriée, seulement que dans des conditions réelles d'exposition des échantillons, les résultats pourraient en être meilleurs, car les agents se dégraderaient moins rapidement. Comme l'a dit M. Bourgoing, il est impensable de faire l'analyse d'efficacité des agents fluorescents dans les conditions réelles. Il faudrait 350 jours où le soleil brillerait 10 heures par jour. Cependant, il en vient à la conclusion qu'il serait nécessaire toutefois d'utiliser un photoréacteur moins puissant [46][47][48][49][50][51][52][53].

1.9.2 Philippe Martin

En 1998, M. Philippe Martin a continué la recherche sur l'utilisation d'agents fluorescents comme inhibiteurs de la réversion photochimique de la lignine.

Sa première étude fut de quantifier l'efficacité de certains agents fluorescents, appartenant tous à la même famille, à inhiber la réversion de blancheur des pâtes à haut rendement. Les molécules étudiées sont toutes dérivées de l'acide diaminostilbènesulfoniques. Les manipulations nécessaires pour l'analyse des agents fluorescents afin de déterminer leur efficacité sont les mêmes qu'effectuées par M. Steve Bourgoing, avec cette fois-ci de nouveaux agents fluorescents.

La conclusion la plus importante de cette partie de son expérimentation est que les agents fluorescents dérivés de l'acide diaminostilbènesulfonique, ayant pour un de ses substituants un groupement sulfonique, soit une molécule tétrasulfonée, est nettement plus efficace qu'une molécule hexasulfonée ou disulfonée. Ce phénomène serait dû au plus grand nombre de formes de résonance possibles avec une molécule tétrasulfonée.

M. Martin a aussi étudié l'effet qu'a l'ajout d'un agent antioxydant, combiné à son agent fluorescent le plus efficace, sur la réversion de blancheur de la lignine. Cet agent antioxydant pourrait stabiliser l'agent fluorescent et aussi agir comme inhibiteur de réversion de

blancheur des feuilles. Il a donc opté pour l'acide ascorbique. L'agent et l'aide ascorbique ont tous les deux été ajoutés sur les feuilles minces à raison de 2 % p/p.

La conclusion de cette étude est décevante. L'acide ascorbique accélère le jaunissement thermique du papier. Aussi, l'agent antioxydant n'a peu ou pas d'interaction avec l'agent fluorescent et n'aide pas à les protéger contre une dégradation lors d'une exposition aux rayons UV.

Par la suite M. Martin a étudié l'effet d'ajout de particules minérales comme dispersant dans la pâte. En fait, des travaux avaient démontré que les particules minérales ultras fines, on parle ici de particules entre 10 et 50 nm de diamètre, aurait un certain pouvoir dispersant vis-à-vis les rayons lumineux. Ce type de particules est même utilisé dans les cosmétiques comme écrans UV pour crème solaire. Il a donc jugé intéressant de vérifier s'il serait possible de fixer un écran de particules minérales ultras fines à la surface de feuilles minces afin de quantifier la réversion de blancheur de la lignine. Il pourrait ainsi savoir si cette nouvelle avenue est viable pour enrayer le photojaunissement de pâtes à haute teneur en lignine.

Ainsi, il a utilisé des particules de dioxyde de titane (TiO_2). Pour fixer les particules, car celles-ci n'ont peu ou pas d'affinité avec les fibres des feuilles, il a utilisé un liant. Cet agent liant utilisé est le polyacrylamide cationique. Une fois les particules minérales et l'agent liant réunis en une sauce, celle-ci a été appliquée sur les feuilles par couchage en laboratoire. Cette étude n'a produit aucun résultat puisqu'il lui a été impossible de déposer en couche uniforme les particules de TiO_2 sur les feuilles minces [47][53][54][55][56].

1.9.3 Éric Leclerc

En 2002, M. Éric Leclerc a étudié la photochimie de la lignine et l'inhibition de sa réversion de blancheur par l'utilisation d'agents fluorescents. Il a été l'instigateur de l'utilisation de la modélisation moléculaire pour étudier les agents fluorescents.

Sa première étude fut de quantifier l'efficacité de certains agents fluorescents, tous dérivés de l'acide diaminostilbènesulfonique, ayant tous des substituants différents. Il est ainsi possible, lorsqu'un substituant se retrouve sur plusieurs molécules, de procéder à une comparaison directe de l'efficacité en fonction des autres groupements substituants sur les molécules. Donc, il a procédé à une étude spectroscopique de ces agents de la même façon que M. Bourgoing, dans le but de déterminer l'efficacité de chaque agent à inhiber le photojaunissement de la lignine dans les pâtes à haut rendement.

La conclusion de cette étude est que pour le moment, il n'est pas possible de faire de lien entre le degré de sulfonation des molécules d'agent fluorescent, ou les structures des molécules en général, et leur efficacité à inhiber le photojaunissement de la lignine. En effet, il semble n'y avoir aucune tendance qui permettrait de prédire quel groupement substituant peut être efficace ou non.

Ensuite, M. Leclerc a été le premier des étudiants dans le laboratoire de M. Robert à utiliser la modélisation moléculaire pour avancer ses recherches. En effet, il a utilisé le logiciel Quantum CAChe 4.0 pour modéliser ses agents fluorescents. Il a d'abord optimisé la géométrie de ses molécules avec une méthode de mécanique moléculaire. Une fois la conformation optimale trouvée pour chacune des molécules, il a de nouveau modélisé ses molécules, mais cette fois-ci avec un niveau de théorie un peu plus élevé, soit avec une méthode semi-empirique. Puis les énergies des orbitales HOMO et LUMO ont été calculées pour chacune des molécules d'agents fluorescents. Par la suite, il a fait une corrélation entre les énergies des transitions HOMO-LUMO et l'efficacité des agents fluorescents à inhiber le photojaunissement de la lignine.

La conclusion de cette étude était qu'il n'y a aucune corrélation probable entre l'efficacité des agents fluorescents face à la réversion de blancheur de la lignine et leur différence d'énergie entre leurs orbitales HOMO et LUMO.

M. Leclerc a aussi étudié l'effet de la source d'irradiation sur les échantillons de feuilles minces vaporisées d'agents fluorescents. Pour ce faire, il a testé deux agents irradiés par deux sources lumineuses différentes. Dans un premier temps, il a utilisé les lampes UV utilisées

dans le photoréacteur depuis le début des études de M. Bourgoing. Ensuite, il a remplacé les lampes UV du photoréacteur par des fluorescents de type « *Coolwhite* ». Les lampes UV, comme leur nom l'indique, émettent dans la région UV du spectre électromagnétique, alors que les lampes de type « *Coolwhite* » émettent dans tout la région visible du spectre électromagnétique et très peu dans la région UV. Son étude était qualitative et non quantitative.

La conclusion de cette étude est que les agents fluorescents sont légèrement plus efficaces lorsque le vieillissement des échantillons se fait sous des lampes de type « *Coolwhite* ». Cependant, l'ordre d'efficacité des agents fluorescents ne change pas. Celui qui était le plus efficace reste le plus efficace et celui qui était le moins efficace est toujours le moins efficace.

Il a aussi étudié l'inhibition de la réversion de blancheur sur différents types de pâtes. Il a donc utilisé une pâte chimicothermomécanique, une pâte thermomécanique blanchie au peroxyde, une pâte kraft blanchie, une pâte d'érable blanchie et une pâte de tremble blanchie. Les études habituelles sur une pâte thermomécanique blanchie au peroxyde sont adéquates pour simuler la réversion de blancheur.

La conclusion de cette étude est que les pâtes TMP non blanchies sont les pâtes qui jaunissent le plus et que, si l'agent fluorescent est efficace sur ce type de pâte, il le sera aussi sur un autre type de pâte. Ainsi donc, l'utilisation de pâte TMP non blanchie est tout à fait adéquate pour étudier l'efficacité des agents fluorescents à inhiber le photojaunissement de la lignine.

Pour terminer, M. Leclerc a étudié l'effet de la quantité d'agents fluorescents utilisés sur les feuilles minces. Cette étude permet d'évaluer l'importance d'avoir une quantité uniforme d'agents fluorescents d'une étude à l'autre.

La conclusion de cette étude est qu'après un pourcentage d'agent fluorescent sur la feuille supérieur à 2 %, la différence d'efficacité à inhiber le photojaunissement est moins prononcée. Ainsi donc, des études se faisant en utilisant des pourcentages d'agents supérieurs à 2 % seraient comparables entre elles [46][47][49][52][53][54][56][57][58][59][60].

1.10 Autres recherches sur le photojaunissement de la lignine et les agents fluorescents

1.10.1 John A. Schmidt et Cyril Heitner (1991)

Notre méthode de fabrication des feuilles minces est basée sur l'étude de John A. Schmidt et Cyril Heitner, publiée en 1991 [61]. Dans cette étude, non seulement ils élaborent la méthode pour étudier le photojaunissement des pâtes à haute teneur en lignine, mais ils étudient aussi l'effet qu'a un agent réducteur sur la pâte à haut rendement. Suite à l'analyse des résultats de leur étude du traitement des pâtes avec du borohydrure de sodium, ils arrivent à la conclusion que les groupements alcool benzyliques présents dans la lignine peuvent être photo oxydés en cétones aromatiques. Ils ont aussi étudié l'effet du traitement des pâtes à haute teneur en lignine avec une solution d'acide ascorbique. De cette étude, ils arrivent à la conclusion qu'un des chromophores formé dans la feuille, suite à une irradiation UV, pourrait être une molécule de type stilbène. Ils arrivent à cette conclusion puisqu'entre 300 et 400 nm, il existe une espèce dans la feuille qui est inerte au traitement avec du borohydrure de sodium, mais qui est détruite par un traitement avec de l'acide ascorbique. Une molécule de type stilbène substituée possède un maxima d'absorption aux alentours de 330 nm, qui peut facilement être déplacé vers les 350 nm dans une matrice solide. Cette étude nous a permis d'un peu mieux comprendre le processus de jaunissement des pâtes à haute teneur en lignine.

1.10.2 John A. Schmidt, Cyril Heitner et leurs collaborateurs (2002)

John A. Schmidt et Cyril Heitner ont consacré beaucoup de temps et d'efforts dans des études visant à mieux comprendre et à diminuer le photojaunissement de pâtes à haute teneur en lignine. On retrouve en outre un article publié en 2002 [62] où Schmidt, Heitner et coll. étudient l'effet qu'à l'ajout d'une molécule aux propriétés anti-radicalaires et d'une molécule qui absorbe les rayonnements ultraviolets sur les propriétés physiques de feuilles traitées. Ils étudient aussi l'effet de l'ajout de ces molécules sur l'imprimabilité des feuilles et sur leur stabilité à la lumière. Chacune des études est menée en laboratoire et lors d'un essai pilot en usine, dans le but de tester la reproductibilité des résultats lors de l'utilisation de composés à grande échelle. La première conclusion tirée de cette étude est qu'en ajoutant une molécule inhibitrice de jaunissement, combiné à une molécule capteur de radicaux, autant au niveau

des études faites en laboratoire que des études faites à plus grande échelle, la stabilité à la lumière des échantillons est excellente. De plus, les manipulations sont compatibles autant avec des feuilles faites à 100 % de pâtes thermomécaniques blanchies au peroxyde, qu'avec des feuilles contenant des pigments ou de l'amidon. Ensuite, les molécules inhibitrices du photojaunissement des pâtes ont un effet négligeable sur les propriétés physiques des feuilles, que ce soit au niveau de l'imprimabilité, du grammage, de la résistance. Dans leurs études, Schmidt et Heitner ont appliqué les molécules inhibitrices de photojaunissement et capteur de radicaux directement sur les feuilles finies. De cette étude, nous avons utilisé leur façon d'appliquer les molécules sur les feuilles finies.

1.10.3 John A. Schmidt, Cyril Heitner et leurs collaborateurs (2009)

En 2009, Schmidt et Heitner ont encore collaboré dans une étude portant sur l'interaction d'agents de blanchiment optiques avec les pâtes à haute teneur en lignine [63]. Lors de cette étude, ils ont analysé quelle méthode d'addition de l'agent de blanchiment optique était la plus efficace, soit l'intégration de l'agent dans la liqueur de blanchiment ou à la fin du processus humide. Ils ont aussi quantifié cette efficacité en fonction de la longueur de la fibre et de la teneur en lignine de la pâte. Aussi, ils ont étudié la blancheur des pâtes en fonction de la méthode d'addition de l'agent et leur stabilité face au rayonnement ultraviolet. Les conclusions de ces études sont que l'agent de blanchiment optique, lorsqu'ajouté à la liqueur de blanchiment, a une meilleure rétention dans la pâte que lorsqu'il est ajouté à la fin du processus humide. Aussi, les pâtes faites de fibres provenant de bois durs ont une meilleure affinité pour les agents que les pâtes faites de fibres de bois mous. Les fibres plus courtes ont un meilleur pouvoir de rétention sur les agents de blanchiments que les fibres plus longues, à cause de leur plus grande surface spécifique. Malgré cela, les feuilles faites de fibres plus courtes sont moins blanches que des feuilles faites de fibres plus longues. Pour terminer, ils arrivent à la conclusion que l'ajout d'agents de blanchiment optique dans une pâte mécanique blanchie inhibe partiellement la réversion de blancheur de la feuille induite par la lignine, suite à un vieillissement photochimique. Cette étude nous a permis d'enligner nos recherches vers des agents azureur optique, ou agents de blanchiment optique dans le but de pallier au jaunissement des pâtes à haut rendement.

1.10.4 C. Li et A.J. Ragauskas (2001)

D'autres chercheurs se sont aussi penchés sur le problème du jaunissement des pâtes à haute teneur en lignine. Par exemple, en 2001, C. Li et A. J. Ragauskas ont étudié le jaunissement de feuilles faites de pâtes chimico-thermomécaniques blanchies vieilles sous différentes atmosphères, soit d'argon, d'oxygène, d'air ou le vide [64]. Ils ont aussi étudié l'effet d'ajout de molécules qui absorbent les rayonnements ultraviolets sur les pâtes à haut rendement, sous différentes atmosphères, soit les mêmes que précédemment. Les molécules utilisées dans cette études sont le 2,4-dihydroxybenzophenone, le 2-[2-hydroxy-3-*t*-butyl-5-(2-octyloxy-carbonyl)-ethyl-phenyl]2H-benzotriazole et le sel hexasodique de l'acide 2,2'-(1,2-ethenediylbis(3-sulfo-4,1-phenylene)imino(6-diethylamino)-1,3,5-triazine-1,2-diyl(imino))-bis-1,4-benzene-disulfonique. L'effet de l'oxygène sur la réversion de blancheur des pâtes est plus prononcé pour une pâte faite de bois mous que pour une pâte faite de bois durs. De plus, autant les feuilles faites de pâtes de bois mous que de pâtes de bois durs subissent une réversion de blancheur lorsqu'elles sont vieilles dans une atmosphère inerte d'argon ou dans le vide. Ce phénomène nous informe que les réactions photochimiques se produisant lors de la première phase de jaunissement des feuilles, soit la phase rapide, serait des réactions n'impliquant pas d'oxygène. Par contre, la seconde phase de jaunissement des feuilles, soit la phase lente, impliquerait d'avantage l'oxygène. Les additifs utilisés dans la seconde partie de l'expérimentation ont démontré une certaine efficacité à stabiliser les feuilles contre la réversion de blancheur, pour la portion lente du processus de photojaunissement. Il serait alors intéressant d'utiliser plusieurs types de molécules sur les feuilles, une qui serait efficace dans la première phase de jaunissement et une seconde efficace dans la deuxième phase de vieillissement.

1.11 But du projet

Le but de ce projet est de nous apporter une meilleure compréhension des propriétés responsables de l'efficacité des agents fluorescents face à l'inhibition du photojaunissement des pâtes à haute teneur en lignine. Nous savons qu'en plaçant une fine couche d'agent fluorescent sur une feuille mince, contenant de la lignine, la réversion de blancheur peut être

retardée, voire éliminée. Les agents ne sont pas tous aussi efficaces dans ce procédé. Par exemple, les agents fluorescents de la famille des diaminostilbènesdisulfoniques sont beaucoup plus efficaces que d'autres pour réduire la réversion de blancheur. Toutefois, nous ne savons pas ce qui rend un agent plus efficace qu'un autre. Par le passé, nous avons toujours procédé par élimination de certaines familles de molécules au profit de certaines autres. Cependant, cette façon de faire est très longue, soit de trois à quatre mois par échantillon. Si nous savions ce qui rend un agent fluorescent efficace, nous pourrions d'emblée éliminer bon nombre de molécules et aussi, sélectionner uniquement les meilleures, voire même synthétiser un agent fluorescent hautement performant.

Ainsi, par cette étude, nous voulons découvrir quelles sont les propriétés physiques ou chimiques cachées derrière cette efficacité à inhiber le photojaunissement de la lignine.

CHAPITRE II

MATÉRIEL ET MÉTHODES

2.1 Cinétique de jaunissement de feuilles minces

2.1.1 Les agents fluorescents utilisés

Dans cette étude, nous avons utilisé quatre FWAs, soit UQTR-001, UQTR-004, FB28 et FWA-21. Comme leur structure est confidentielle, nous avons utilisé un système de codes afin de les identifier tout en préservant cette confidentialité. Nous pouvons voir dans le Tableau 2.1 les différents substituants ajoutés à la molécule centrale de diaminostilbènesulphonique dans le but d'obtenir nos FWAs. La molécule FWA-21 est différente des autres agents fluorescents utilisés. Il s'agit d'une molécule centrale distyrylbiphényle à laquelle ont été ajoutés deux groupements sulfoniques. Ces FWAs sont utilisés sur des feuilles minces afin d'observer leur efficacité à inhiber le photojaunissement de la lignine. Les résultats de cette étude nous permettront de quantifier cette efficacité et d'évaluer leur potentiel d'utilisation en industrie.

2.1.2 Fabrication des feuilles minces

Comme mentionné précédemment, l'efficacité des agents fluorescents est inversement proportionnelle à la quantité de chromophores formés dans la pâte. Cette quantité est déterminée grâce aux équations de Kubelka et de Munk. De ce fait, nous devons utiliser des feuilles aussi minces que possible afin de remplir les conditions d'homogénéité intégrale de

l'échantillon, pour les équations. Les feuilles utilisées pour cette étude auront un poids de 10 grammes par mètre carré.

Tableau 2.1
Structure des FWAs utilisés
Les groupements X et Y sont les substituants présentés à la Figure 1.14.
Dans le cas de FWA-21, il s'agit directement de la molécule.

Code	X	Y
UQTR-010 (FB28, FWA-01)		
UQTR-001 (FWA-06, DAS2)		
UQTR-004 (FWA-07)		
FWA-21 (DSBP, Tinopal SK)		

2.1.2.1 La pâte utilisée

Les feuilles minces pour cette étude ont été fabriquées à partir d'une pâte thermomécanique non blanchie (PTM) fournie par la compagnie Trifluvienne Kruger Inc. Elle est constituée de 25 % de sapin Baumiér (*Abies balsamea*) et de 75 % d'épinette noire (*Picea mariana*). Comme il s'agit d'une pâte à forte teneur en lignine, elle subira une importante réversion de blancheur, lorsqu'exposée à la lumière. C'est pour cette raison qu'elle a été choisie, il sera

plus aisé d'observer l'effet d'ajout de FWAs sur la réversion de blancheur. Si nous observons le spectre de réflectance de cette pâte, présenté sur la Figure 2.1, nous constatons une nette diminution de la valeur de réflectance dans la région allant de 400 à 200 nm. Cette diminution est attribuable à certains constituants de la lignine qui absorbent dans cette région. Ainsi, nous savons que les FWAs doivent absorber dans cette région pour être efficaces.

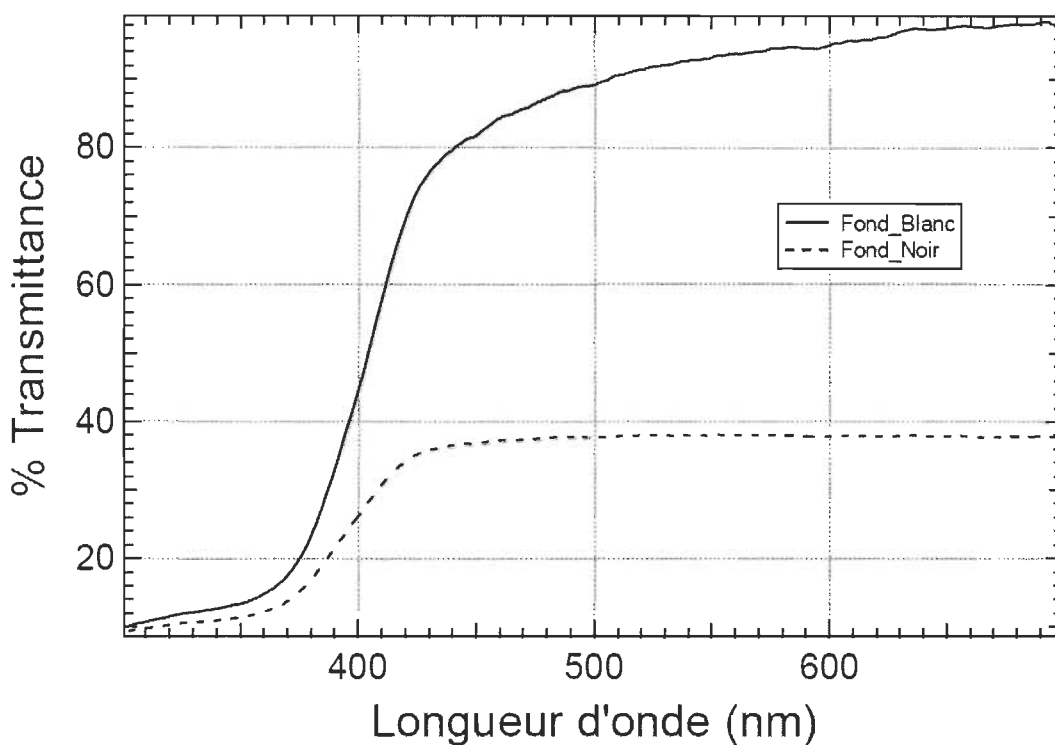


Figure 2.1 Spectre de réflectance sur fond blanc et sur fond noir pour une feuille mince, faite de pâte TMP, non vaporisée d'agents fluorescents [37].

2.1.2.2 La mise en suspension de la pâte

Tout d'abord, il est à noter que toutes les étapes de fabrication de feuilles minces se font à partir d'eau déminéralisée. Dans un désintégrateur, nous plaçons 10 g de pâte sèche et 2 L d'eau bouillante. Nous mélangeons le tout pour cinq minutes et vidons le contenu du désintégrateur dans une très grande chaudière, à laquelle nous ajoutons 4 L d'eau. Nous mélangeons le tout vigoureusement afin d'avoir une bonne homogénéité.

2.1.2.3 L'étape de la formette

Pour être en mesure de fabriquer efficacement et rapidement nos feuilles minces ayant un grammage bien défini, nous devons déterminer le volume à prélever de la solution de pâte en suspension. Pour ce faire, nous mettons en place, dans le fond de la formette, la grille en acier inoxydable. Nous ouvrons légèrement la valve d'eau déminéralisée afin de submerger la grille. En gardant le courant actif, nous plaçons une grille de Téflon (ayant les mêmes dimensions que la grille d'acier) sur la grille, en la glissant sous l'eau. Il est pratiquement impossible de procéder à cette étape sans voir naître des bulles d'air entre le Téflon et la grille. Nous agitions donc le Téflon délicatement sur l'eau pour éjecter les bulles d'air de sous sa surface. Une fois ceci fait, nous refermons la formette et nous la remplissons très lentement d'eau. Nous ajoutons très lentement au volume d'eau de la formette, 150 mL du mélange de pâte. Nous mélangeons doucement avec l'agitateur perforé. Nous vidons la formette lentement puis, nous l'ouvrons et plaçons un filtre Whatman de 18,5 cm sur la surface de la feuille nouvellement formée. Nous séparons cette feuille du Téflon et mettons à sécher le filtre et la feuille. Nous séparons le filtre de la feuille et pesons la feuille. La masse visée est de 0,23 g. Si ce n'est pas la masse obtenue, nous devons calculer le volume de suspension nécessaire afin d'obtenir le bon poids. Une fois le volume de suspension à prélever déterminé (131 mL), nous fabriquons des feuilles minces de la même façon que pour la feuille test. Seulement, pour ces feuilles, la finition est différente. Lorsque la formette est ouverte et que le papier filtre est placé sur la surface de la feuille, nous plaçons deux papiers buvards puis une plaque métallique sur le papier filtre.

2.1.2.4 Le pressage

Nous pressons la feuille avec un rouleau de haut poids afin d'en faire sortir toute l'eau excédentaire. Une fois cette étape terminée, nous retirons délicatement le Téflon de la surface de la feuille nouvellement formée. En respectant les normes de l'ATCPP, nous pressons les feuilles, cinq à la fois. Ces feuilles sont séparées par une plaque métallique lisse du côté de la feuille et un papier buvard du côté du filtre. Le pressage se fait cinq minutes à 50 psi.

2.1.2.5 Le séchage

Les feuilles pressées sont délicatement séparées du papier filtre. Elles restent ainsi collées à la plaque métallique. Ces plaques sont par la suite installées sur un support et laissées à sécher dans une chambre à humidité contrôlée pour un minimum de 24 h. Seules les feuilles les plus uniformes serviront pour les études ultérieures. Celles-ci sont donc séparées de la plaque métallique et pesées.

2.1.3 Préparation des échantillons pour l'étude spectroscopique

Les solutions d'agents fluorescents UQTR-001, UQTR-004, UQTR-010 et FWA-21 ont été préparées de façon qualitative, puisque seule la masse finale d'agents fluorescents sur la feuille mince importe. Toutefois, pour faciliter les manipulations, les solutions étaient très diluées, à environ 1 % m/m dans de l'eau. Un volume de chaque solution a été placé dans un contenant muni d'une pompe et a été vaporisé en fine couche sur les feuilles minces. Les feuilles ont été replacées dans la salle à humidité contrôlée et pesées jusqu'à obtention d'une masse stable, ce qui nous indiquait que la feuille était à son plus sec. Si le pourcentage de la masse d'agent fluorescent ajouté sur la feuille se situe entre 0,5 et 3 % par rapport à la masse de l'échantillon, la feuille échantillon était considérée comme prête [65]. Si la masse était supérieure, l'échantillon était éliminé et si la masse était en dessous de 0,5 %, nous procédions à une seconde vaporisation. Trois feuilles minces non vaporisées ont été prises pour le contrôle. Une fois les feuilles échantillons prêtes, nous avons découpé dans celles-ci deux carrés de 1,5 X 1,5 pouce. Chaque agent fluorescent possédait trois feuilles échantillon dans lesquelles étaient découpés deux carrés. Ainsi, pour chaque agent fluorescent, six carrés échantillons ont été utilisés pour l'étude de la cinétique d'apparition de chromophores dans la pâte.

2.1.4 L'analyse sur sphère intégrante

Les spectres de réflectance des échantillons précédemment préparés sont acquis grâce au spectrophotomètre Cary 5000, de Varian, muni d'une sphère intégrante. Pour chaque carré

échantillon, trois spectres sur fond blanc et trois spectres sur fond noir sont enregistrés. Donc, pour chaque carré échantillon, nous avons six spectres. Ayant quatre agents fluorescents additionnés d'un contrôle, chacun ayant trois feuilles, chaque feuille donnant deux carrés échantillons, nous devons acquérir 180 spectres, pour chaque temps de vieillissement présent dans le Tableau 2.2.

Tableau 2.2
Temps de réversion des échantillons dans le réacteur photochimique

Les temps	Temps d'exposition (minutes)	Temps cumulatif (minutes)
T0	0	0
T1	1	1
T2	4	5
T3	5	10
T4	10	20
T5	40	60
T6	60	120
T7	180	300
T8	300	600
T9	600	1200
T10	1200	2400
T11	1200	3600

Nous avons donc un total de 2160 spectres à prendre. À ce nombre, nous devons ajouter les 75 blancs pris pour la calibration, nécessaires dans le calcul des coefficients de diffusion et d'absorption de la lumière des échantillons. Ainsi donc, après l'acquisition des spectres initiaux de réflectance des carrés échantillons, nous vieillissons ceux-ci dans un réacteur photochimique UV. Le réacteur Rayonet que nous utilisons pour vieillir nos échantillons provient de la compagnie *Southern New England Ultraviolet Company*. Il est muni de 16 lampes RPR-3500A, pour une puissance totale de 24Watts entre 300 et 420 nm, centrée à 350 nm selon une courbe pseudo gaussienne. Le flux de photons produit par cette Rayonet est de $1,5 \text{ à } 5 \times 10^{16} \text{ photons} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$.

2.1.4.1 Traitement des données

Les spectres obtenus pour les deux carrés échantillons provenant de la même feuille, soit trois spectres sur fond blanc (R_B) et trois spectres sur fond noir (R_0) pour un seul carré et donc, un total de six spectres sur fond blanc et six spectres sur fond noir, sont combinés en une moyenne sur fond blanc et une moyenne sur fond noir. Les lectures de calibration du fond blanc (R_w) sont aussi moyennées. Ces spectres moyens sont transposés dans une feuille gabarit du logiciel ExcelTM afin de calculer les valeurs de s et de k des équations 1.15 et 1.16. Dans ces équations, le grammage de la feuille est aussi nécessaire aux calculs de nos coefficients. Nous pouvons observer sur la Figure 2.2 l'évolution de la courbe de k en fonction de la longueur d'onde, pour tous les temps de vieillissement, soit de T0 à T11.

Nous pouvons remarquer que l'irradiation ultraviolette crée une augmentation dans les valeurs de k aux alentours de 420 nm. Afin de mieux visualiser cet effet, un graphique de Δk en fonction de la longueur d'onde est tracé. Delta k est fonction de la longueur d'onde et du temps. Ainsi, pour une longueur d'onde donnée, delta k est la valeur du coefficient k après le temps de vieillissement moins la valeur du coefficient k au temps 0. Nous pouvons voir le résultat d'un tel graphique sur la Figure 2.3.

Ainsi, suite à l'observation de la Figure 2.3, il est évident qu'il se produit un phénomène photochimique dans la région allant de 360 à 420 nm. Étant donné que k est directement proportionnel à la quantité de chromophores formés dans la pâte, une augmentation de la valeur de Δk représente une augmentation de la quantité de chromophores. Alors, si nous plaçons sur graphique la variation de Δk en fonction du temps de vieillissement, pour une longueur d'onde donnée (420 nm) nous aurons une cinétique d'apparition des chromophores.

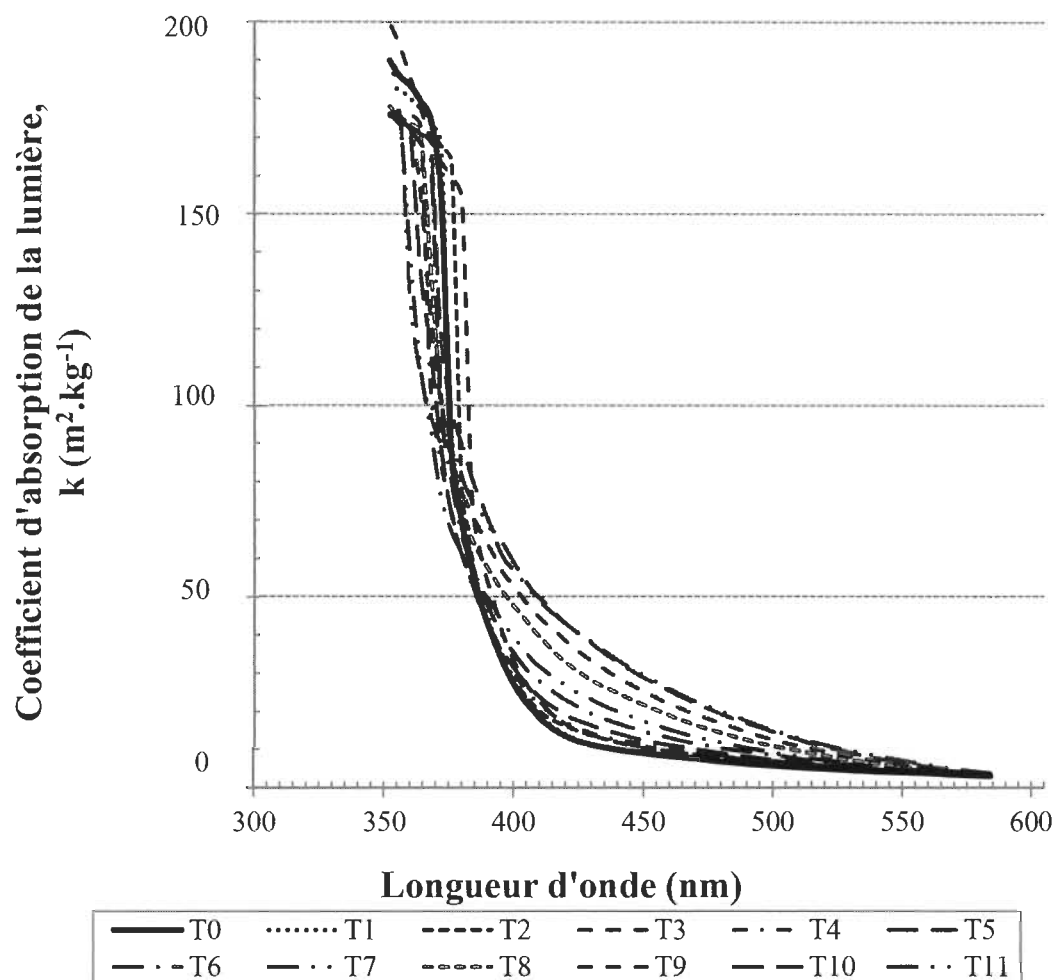


Figure 2.2 Variation du coefficient d'absorption de la lumière (k) en fonction de la longueur d'onde, pour une feuille contrôlée.

C'est cette cinétique qui nous permet d'évaluer l'efficacité d'un agent fluorescent à inhiber le photojaunissement de la lignine et de les comparer entre eux. Ce graphique de cinétique est effectué à l'aide du logiciel Igor Pro version 6.0.1.0, de Wavemetrics (Wavemetrics, Lake Oswego, OR, USA). Nous pouvons voir sur la Figure 2.4 un exemple de résultats à obtenir. Cette figure provient d'une étude antérieure utilisant des agents fluorescents commerciaux différents de ceux utilisés dans cette présente étude [66].

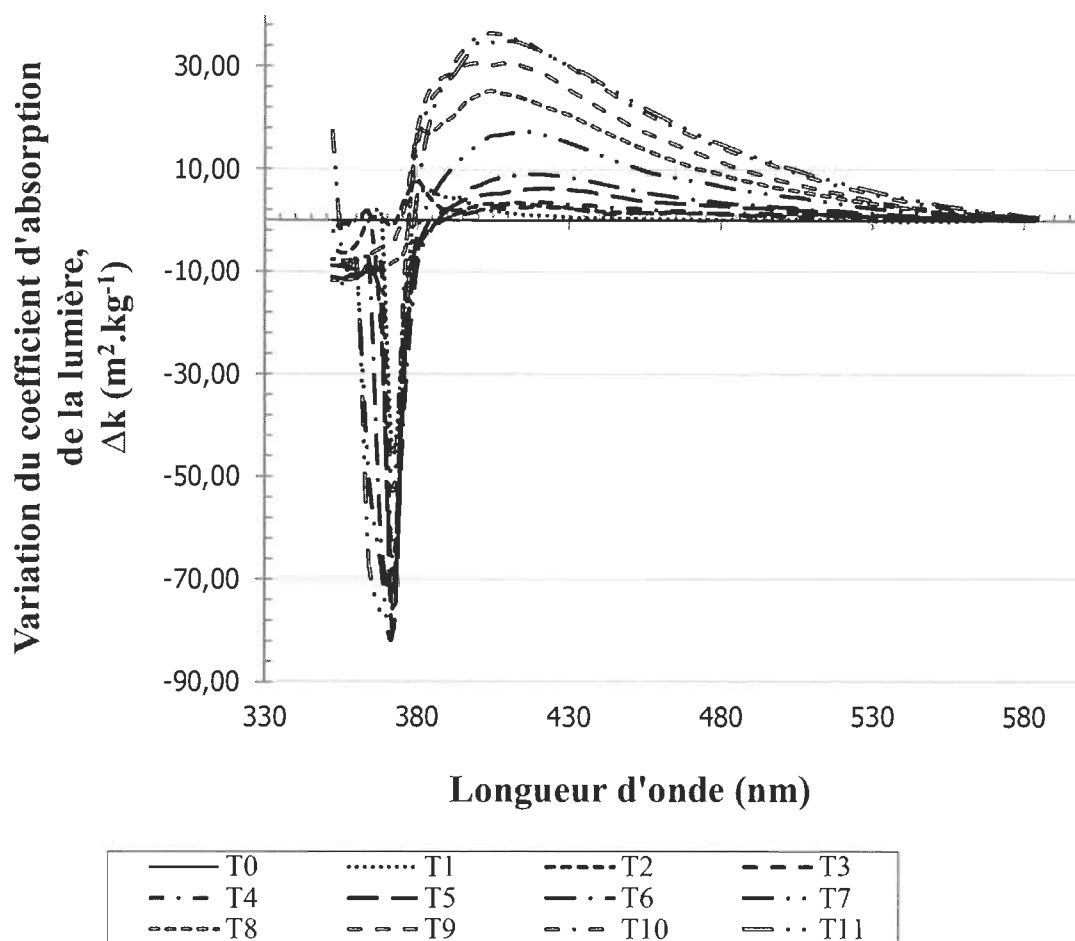


Figure 2.3 Δk en fonction de la longueur d'onde, pour les différents temps de vieillissement.

L'équation générale de ces courbes de cinétique est une double exponentielle et s'écrit comme suit :

$$k_t = k_{\infty} + A_1 e^{-c_1 t} + A_2 e^{-c_2 t} \quad \text{Équation 2.1}$$

Où k_t est le coefficient d'absorption à un temps donné, k_{∞} est le coefficient d'absorption à un temps infini, A_1 et A_2 sont les constantes préexponentielles et c_1 et c_2 sont les exposants qui déterminent la vitesse d'apparition des chromophores.

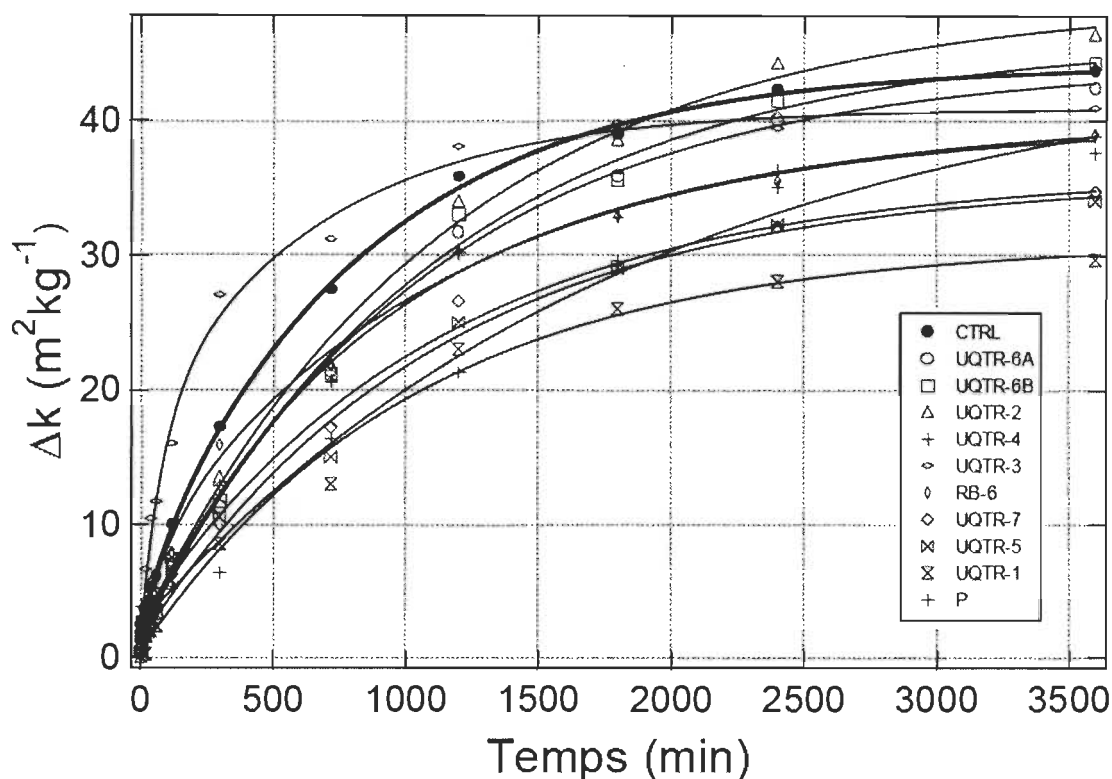


Figure 2.4 Cinétique d'apparition des chromophores.

Pour ce type de cinétique, c_1 et c_2 sont des valeurs positives et A_1 et A_2 sont des valeurs négatives. Un agent fluorescent efficace devrait diminuer la vitesse d'apparition des chromophores dans la pâte. Donc, selon l'équation précédente, les valeurs des exposants c_1 et c_2 doivent être très petites et les valeurs des constantes préexponentielles doivent être les plus élevées possibles, en valeur absolue. Aussi, un bon agent devrait diminuer la quantité de chromophores formés et donc, avoir une valeur de k_∞ aussi faible que possible.

Le choix de la double exponentielle se justifie par le fait que sur une feuille mince vaporisée d'agents fluorescents, nous observons une cinétique d'apparition de chromophores double : une apparition qui correspond à une cinétique lente, et une autre plus rapide. Une seule exponentielle (une seule réaction) ne correspond pas aux observations expérimentales, et aucune évidence ne nous permet d'invoquer 3 réactions concourantes ou plus. Aussi, lors de l'utilisation de courbes de type doubles exponentielles pour représenter nos cinétiques de vieillissement, l'écart entre la courbe et les valeurs expérimental est faible. Ceci nous permet

de penser que l'utilisation d'une courbe double exponentielle pour nos cinétiques de vieillissement est justifiée.

2.2 Les agents fluorescents sous divers rayonnements lumineux

Ayant pris conscience d'une possible dégradation des agents fluorescents en solution aqueuse et en présence de rayonnement ultraviolet [31,32], il est primordial de déterminer l'impact réel de la source lumineuse, de l'atmosphère de travail, sur la stabilité de nos solutions mères d'agents fluorescents, servant à la vaporisation de feuilles minces. En utilisant diverses sources lumineuses pour l'irradiation de FWAs en solutions aqueuses, il serait possible de savoir quelle portion du spectre électromagnétique influence nos agents.

2.2.1 Préparation des échantillons

Nous avons utilisé un seul agent fluorescent pour cette expérimentation, soit UQTR-001 dont la structure se retrouve dans le Tableau 2.1. Il est important, pour éviter la dégradation prématurée des échantillons, de travailler dans une atmosphère adéquate. Ainsi, toutes les entrées de lumière dans le laboratoire sont scellées (fenêtres des portes, lumière de secours). Une lumière de secours rouge a été installée, dans le but de procéder aux manipulations sous celle-ci, sachant que nos agents fluorescents n'absorbent pas dans cette région du spectre électromagnétique. Quatre séries d'analyses sont réalisées dans le but d'assurer une reproductibilité des résultats. Pour chaque série d'analyses, une solution mère d'UQTR-001 est préparée. Les solutions mères sont préparées une à la fois, pour éviter une dégradation dans le temps d'une solution non utilisée. Pour la série 1, 0.0244 g de l'agent fluorescent UQTR-001 a été prélevé et placé dans un ballon volumétrique de 500 mL. Le volume a été ajusté au trait de jauge avec de l'eau distillée. Nous pouvons voir dans le Tableau 2.3 la masse d'UQTR-001 prélevée pour chaque série, ainsi que le volume du ballon et la concentration des solutions mères.

Tableau 2.3
Concentration des solutions mères d'agent fluorescent UQTR-001 pour l'étude de dégradation sous différentes sources lumineuses

Série	Masse d'UQTR-001 prélevée (g)	Volume du ballon (ml)	Concentration ($10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)
1	0,0244	500	1,03
2	0,0267	500	1,13
3	0,0245	500	1,04
4	0,0224	500	0,95

Chaque solution mère a servi à remplir trois ballons volumétriques de 100 mL. Un ballon sert à l'exposition à la lumière du soleil. Un autre ballon sert à l'exposition sous la lumière du laboratoire uniquement et un autre ballon pour évaluer l'inertie de la solution sous une lumière rouge.

2.2.2 Manipulation, vieillissement et spectroscopie des échantillons

Pour chacune des séries et pour chacun des ballons échantillons, un spectre UV-Visible initial de la solution est pris. Ainsi, nous avons la lecture d'absorbance au temps T0. Le spectrophotomètre utilisé est le Cary 3, de Varian. Ensuite, puisqu'une seule étude de dégradation peut être menée à la fois, les deux ballons échantillons ne servant pas dans l'immédiat ont été placés dans un sac de plastique opaque, scellé et entreposé dans une armoire fermée et conservée à température pièce. Nous maximisons donc nos chances de conserver nos solutions intactes. Par la suite, nous vieillissons le ballon échantillon « Lumière Soleil » sous la lumière provenant de la fenêtre, « Lumière Labo » sous la lumière du laboratoire et « Lumière Rouge » sous la lumière rouge, en fonction des temps inscrits dans le Tableau 2.4. Entre chaque temps d'exposition à un type de rayonnement, un spectre d'absorbance des solutions est pris, dans le but d'avoir une cinétique de dégradation.

Lorsque les trois ballons échantillons d'une série d'analyse sont vieillis adéquatement, la solution mère d'une nouvelle série est préparée et séparée à son tour en trois ballons échantillons. Les spectres d'absorbance pour chaque temps des quatre séries sont compilés.

Tableau 2.4
Temps d'exposition des échantillons aux différents rayonnements

Les temps	Temps d'exposition (minutes)	Temps cumulatif (minutes)
T0	0	0
T1	0,5	0,5
T2	0,5	1
T3	1	2
T4	1	3
T5	1	4
T6	1	5
T7	1	6
T8	1	7
T9	1	8
T10	1	9

Une fois la reproductibilité des données vérifiée, nous effectuons une moyenne d'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour chaque temps de vieillissement, et ce pour chacun des trois types de rayonnement subi. Ainsi, les spectres des échantillons « Lumière Soleil » au temps T0 pour les quatre séries sont combinés en une moyenne. Nous procédons de cette façon jusqu'à T10. Nous reproduisons cette manœuvre pour les échantillons « Lumière Labo » et « Lumière Rouge ». Ensuite, les longueurs d'onde, associées aux maximums d'absorbances subissant une modification en fonction du temps de vieillissement, sont déterminées. Des courbes de l'absorbance en fonction du temps à ces longueurs d'onde, soit 350 nm et 275 nm, sont créées, et ce pour chaque type de rayonnement.

2.3 Les feuilles minces manipulées sous différents rayonnements lumineux

Ayant déterminé que les agents fluorescents se dégradent sous irradiation ultraviolette uniquement, et ce en solution aqueuse, nous désirons déterminer l'impact de différents types de rayonnement sur les agents fluorescents placés sur une matrice solide, soit la feuille mince. Il est à noter que toutes les feuilles qui auront été vaporisées sous lumière rouge

seront, tout au long de cette étude, manipulées exclusivement sous lumière rouge et que les feuilles ayant été vaporisées sous lumière du laboratoire seront manipulées exclusivement sous la lumière du laboratoire. Dans le but de ne pas alourdir ce document, ce détail ne sera plus mentionné.

2.3.1 Feuilles minces avec lignine

2.3.1.1 La pâte utilisée

Les feuilles minces pour cette étude ont été fabriquées à partir d'une pâte thermomécanique non blanchie (PTM) fournie par la compagnie Trifluvienne Kruger Inc. Elle est constituée de 25 % de sapin Baumier (*Abies balsamea*) et de 75 % d'épinette noire (*Picea mariana*).

2.3.1.2 La mise en suspension de la pâte

Cette pâte est beaucoup plus collante que celle qui nous avait été fournie pour l'étude de cinétique de jaunissement de feuilles minces. Nous avons dû placer 10 g de pâte sèche dans 2 L d'eau bouillante pour 1 h. Ensuite, le mélange a été mis dans un désintégrateur et pulvérisé pour huit minutes. Ensuite, nous avons vidé le contenu du désintégrateur dans une très grande chaudière, à laquelle nous ajoutons 4 L d'eau. Nous avons mélangé le tout vigoureusement afin de s'assurer une bonne homogénéité.

2.3.1.3 L'étape de la formette, le pressage et le séchage

Les étapes de la formette, du pressage et du séchage sont exactement les mêmes que pour l'étude de la cinétique de jaunissement de feuilles minces. 100 mL du mélange de pâte est nécessaire pour former nos feuilles minces ayant un poids de 10 grammes par mètre carré.

2.3.2 Feuilles minces sans lignine

2.3.2.1 La pâte utilisée et la mise en suspension

Pour cette portion de l'expérimentation, la pâte a été fabriquée à partir de papiers buvards de la compagnie *Spectrum Laboratories Inc.* Approximativement 25 g de papier buvard ont été pesés. Les feuilles ont été mises en morceaux et ont été ajoutées à 2 L d'eau distillée bouillante. Le mélange a été placé au broyeur pour 5 minutes. Une fois le temps écoulé, le mélange a été filtré et nous avons recommencé l'étape de l'eau bouillante, du broyeur et de la filtration deux fois. Une fois le mélange pulvérisé pour la troisième fois, le mélange de pâte est prêt.

2.3.2.2 L'étape de la formette, le pressage et le séchage

Ces étapes sont exactement pareilles que pour l'étude de la cinétique de jaunissement de feuilles minces, à l'exception que les feuilles minces ont un poids d'environ 15 grammes par mètre carré. Soixante-quatre millilitres de la suspension sont alors nécessaires pour former de telles feuilles minces.

2.3.3 Vaporisation et manipulations

Seul l'agent fluorescent UQTR-001 est utilisé dans cette étude. Sa structure se retrouve dans le Tableau 2.1. Les lumières fermées (seule une lampe de secours émettant dans la région rouge du spectre électromagnétique est présente) nous avons préparé une solution mère d'UQTR-001 concentrée à environ 1 % m/m dans l'eau.

2.3.3.1 Feuilles minces avec et sans lignine sous lumière rouge

Toutes les manipulations de cette portion de l'étude se déroulent sous la lumière rouge. Nous sélectionnons parmi nos feuilles contenant le moins d'imperfections, quatre feuilles sans lignine et quatre feuilles avec lignine. Sur ces feuilles, nous procédons à la vaporisation de l'agent fluorescent UQTR-001 de la même façon que pour l'étude portant sur la cinétique de

jaunissement de feuilles minces. Pour chaque type de pâte, deux feuilles servent à l'étude de vieillissement de l'échantillon et deux sont entreposées dans le noir, dans le but d'étudier la stabilité dans le temps de l'agent fluorescent sur matrice solide. Dans chacune de ces huit feuilles, deux carrés de $1,5 \times 1,5$ pouce sont découpés et numérotés. Nous avons donc 16 carrés échantillons. Les carrés échantillons, lorsqu'ils ne sont pas utilisés, sont entreposés dans l'armoire étanche à la lumière.

2.3.3.2 Feuilles minces avec et sans lignine sous lumière du laboratoire

Toutes les manipulations de cette portion de l'étude se déroulent sous la lumière du laboratoire. Nous sélectionnons parmi nos feuilles, quatre feuilles sans lignine et quatre feuilles avec lignine. Ici encore, nous vaporisons l'agent fluorescent UQTR-001 de la même façon que pour l'étude portant sur la cinétique de jaunissement de feuilles minces. Pour chaque type de pâte, deux feuilles servent à l'étude de vieillissement de l'échantillon et deux sont entreposées dans le noir dans le but d'étudier la stabilité dans le temps de l'agent fluorescent sur matrice solide. Ensuite, quatre autres feuilles minces de chacun des deux types de pâte sont sélectionnées. Deux feuilles de chacun des types de pâte serviront à l'étude de vieillissement de la pâte et deux feuilles seront entreposées dans l'armoire étanche à la lumière pour l'étude de la stabilité de la pâte dans le temps. Dans chacune des 16 feuilles, deux carrés de $1,5 \times 1,5$ pouce sont découpés et numérotés. Nous avons alors 32 carrés échantillons que nous entreposons dans une armoire étanche à la lumière.

2.3.4 L'analyse sur sphère intégrante

Comme pour l'étude de cinétique de vieillissement de feuilles minces, les spectres de réflectance des échantillons précédemment préparés sont acquis grâce au spectrophotomètre Cary 5000, de Varian, muni d'une sphère intégrante. Pour chaque carré échantillon, trois spectres sur fond blanc et trois spectres sur fond noir sont pris. Donc, pour chaque carré échantillon, nous avons six spectres. Ayant 48 carrés échantillons (16 pour la lumière rouge et 32 pour la lumière du laboratoire), nous devons prendre pour chaque temps de vieillissement que nous retrouvons dans le Tableau 2.4, 288 spectres de réflectance. Nous

avons un total de 3456 spectres à prendre de nos échantillons. À ce nombre, nous devons ajouter les 71 spectres blancs pris pour la calibration de l'appareil et nécessaire dans le calcul de la cinétique des échantillons. Ainsi donc, après l'acquisition des spectres initiaux des carrés échantillons, nous vieillissons ceux-ci dans le même réacteur photochimique UV que pour l'étude de la cinétique de jaunissement de feuilles minces.

2.3.4.1 Traitement des données

Pour chaque carré échantillon, les valeurs de réflectance sur fond blanc sont moyennées, de même que les valeurs sur fond noir et que les blancs. Ensuite, les valeurs de ces moyennes sont implantées dans le même fichier ExcelTM que pour l'étude de cinétique de jaunissement de feuilles minces, dans le but d'obtenir les coefficients s et k . Pour un même type d'échantillon, par exemple UQTR-001 sur une feuille mince, manipulée sous la lumière du laboratoire et contenant de la lignine, les valeurs de k pour les quatre carrés, provenant des deux feuilles minces, sont combinées en une seule moyenne. Pour la portion de l'étude contenant de la lignine, la cinétique d'apparition des chromophores est obtenue à l'aide des moyennes de Δk en fonction du temps, à 420 nm, et du logiciel Igor Pro version 6.0.1.0, de Wavemetrics Inc. Pour la portion sans lignine, les valeurs de Δk en fonction du temps sont plutôt linéaires et ne nécessitent aucune analyse de cinétique.

2.4 Les agents fluorescents et leurs propriétés physico-chimiques

2.4.1 Graphiques comparatifs entre propriétés et efficacité

Dans cette étude, est placé sur graphique à l'aide du logiciel de traitement de données ExcelTM, la corrélation entre l'efficacité de certains agents fluorescents à inhiber le photojaunissement de la lignine et les différentes propriétés physico-chimiques de ces agents, propriétés retrouvées dans la littérature [31,32]. Le but de cette étude est de visualiser s'il existe une corrélation entre certaines propriétés et l'efficacité des agents fluorescents face à la réversion de blancheur de la lignine. Les agents fluorescents utilisés pour cette étude sont UQTR-001 et FWA-21, dont la structure se retrouve dans le Tableau 2.1 et UQTR-015

(DAS1), dont on peut voir la structure sur la Figure 2.5. Les propriétés utilisées dans cette étude sont le pourcentage d'isomère *trans* en solution aqueuse, la durée de vie de fluorescence et le temps de demi-vie de l'agent et l'efficacité de l'agent face à la réversion de blancheur de la lignine.

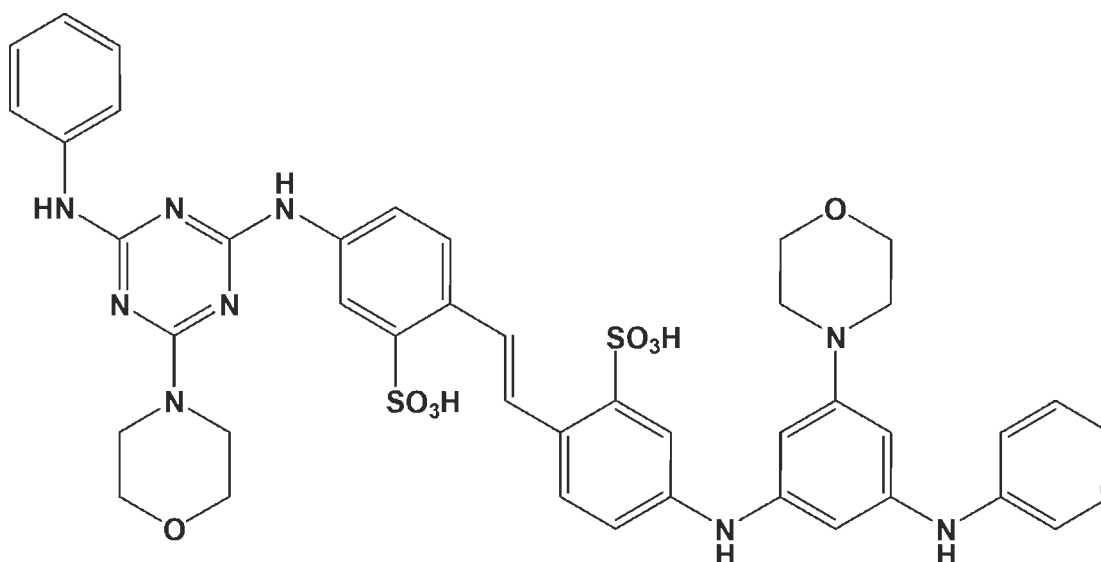


Figure 2.5 Structure de UQTR-015 (DAS1).

2.5 Modélisation moléculaire des agents fluorescents, détermination d'une méthode

2.5.1 Structures des molécules étudiées

Nous reproduisons l'étude de Heera et Cindrella, publiée en 2009 [67], dans le but d'obtenir une méthode de modélisation moléculaire et un jeu de base nécessaires pour le calcul des forces d'oscillateurs des transitions électroniques de nos agents fluorescents, avec les logiciels mis à notre disposition. Comme Heera et Cindrella ont démontré que leur méthode utilisée reproduisait très bien les spectres UV-Visible, nous voulons déterminer si le matériel informatique mis à notre disposition est suffisamment puissant pour utiliser une telle méthode de modélisation moléculaire, ou si les temps de calcul seront beaucoup trop élevés pour une étude avec cette méthode. Ainsi, avec le logiciel Gaussian 09, nous avons modélisé les molécules retrouvées dans l'étude de Heera et Cindrella, soit l'acide caféique, l'acide

kermésique, l'acide férulique, l'acide carminique, l'acide ellagique, le méthoxatin, le resvératrol, l'Ommatin D et l'acide caulpérinique, dont les structures sont représentées de la Figure 2.6 à la Figure 2.14.

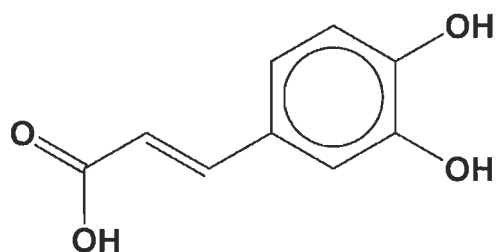


Figure 2.6 Acide (E)-3-(3,4-dihydroxyphényl)-acrylique (acide caféique).

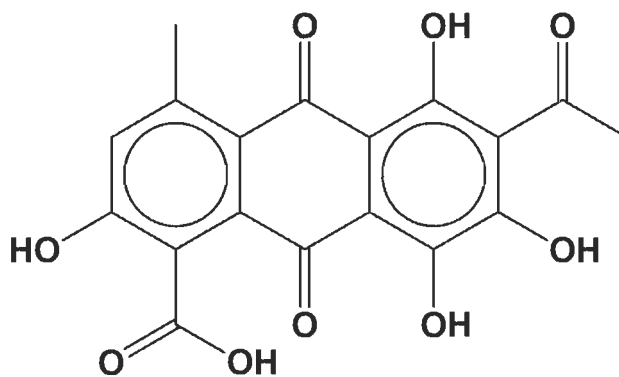


Figure 2.7 Acide 6-Acetyl-2,5,7,8-tétrahydroxy-4-méthyl-9,10-dioxo-9,10-dihydro-anthracène-1-carboxylique (acide kermésique).

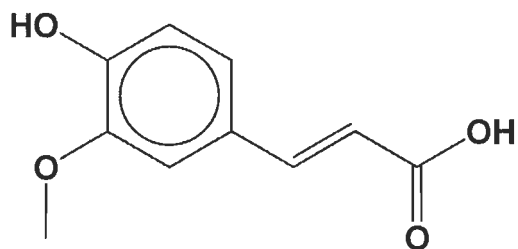


Figure 2.8 Acide 4-hydroxy-3-méthoxy-cinnamique (acide férulique).

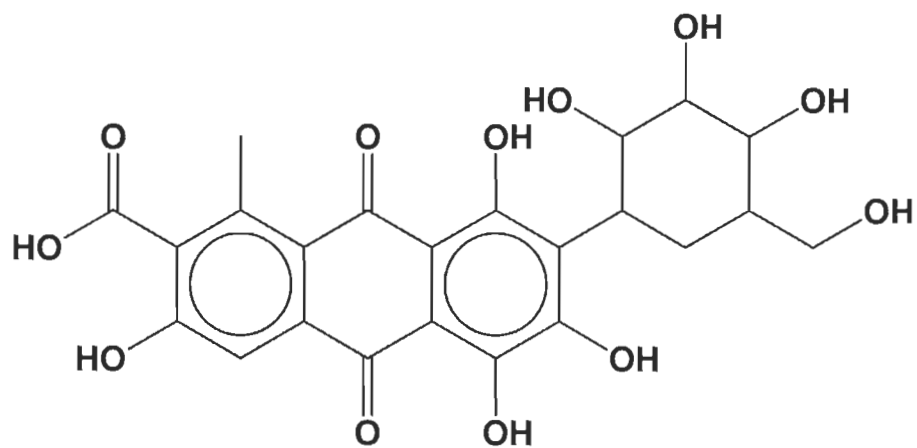


Figure 2.9 Acide 3,5,6,8-tétrahydroxy-1-méthyl-9,10-dioxo-7-(2,3,4-trihydroxy-5-(hydroxyméthyl)cyclohexyl)-9,10-dihydroanthracène-2-carboxylique (acide carminique).

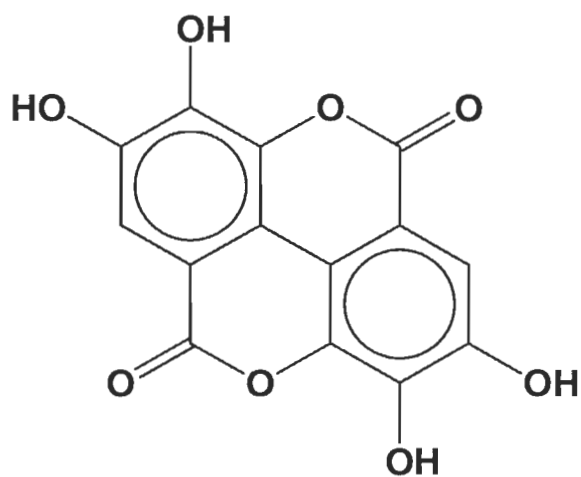


Figure 2.10 2,3,7,8-tétrahydroxychroméno [5,4,3-cde]chromène-5,10-dione (acide ellagique).

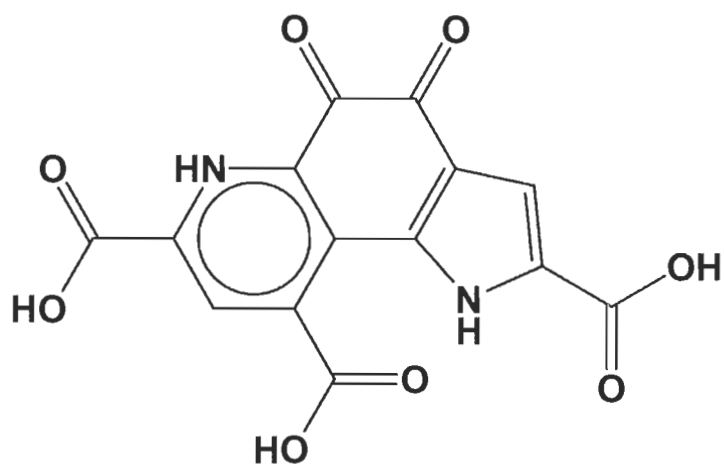


Figure 2.11 Acide 4,5-dioxo-4,5-dihydro-1H-pyrrolo [2,3-f]-quinoline-2,7,9-tricarboxylique (méthoxatin).

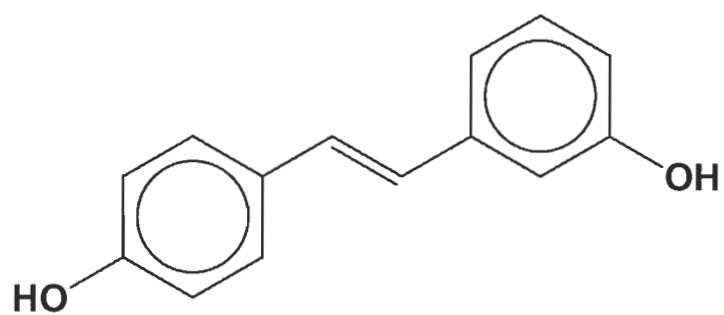


Figure 2.12 (E)-3,4'-(ethene-1,2-diyl)diphénol (resvératrol).

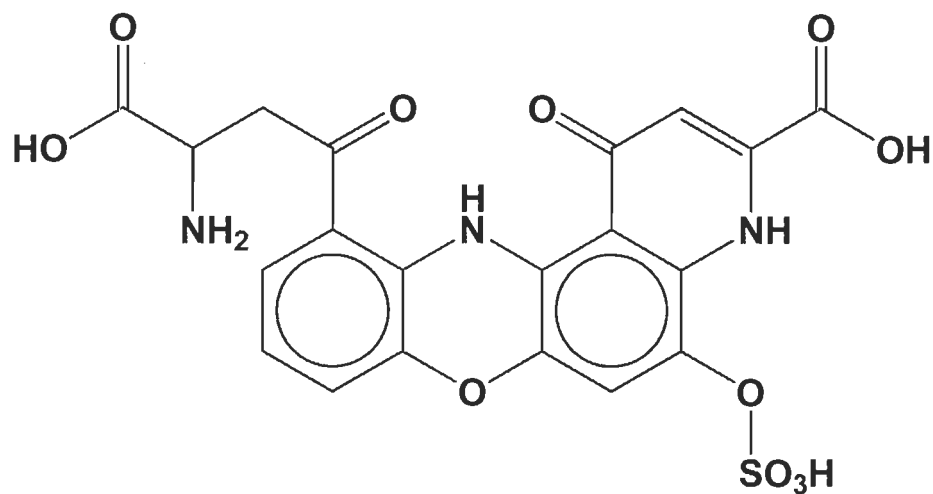


Figure 2.13 Acide 11-(3-amino-3-carboxypropanoyl)-1-oxo-5-(sulfooxy)-4,12-dihydro-1H-pyrido [3,2-a]phénoxazine-3- carboxylique (ommatin D).

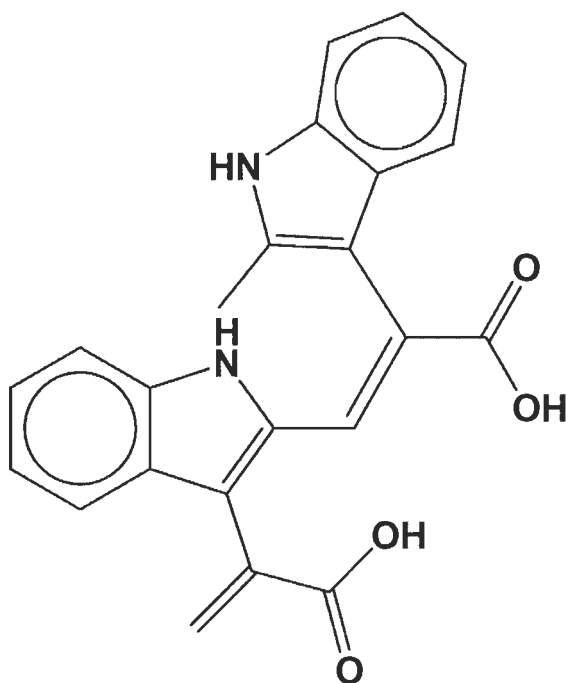


Figure 2.14 Acide (E)-3-(3-(1-carboxyvinyl)-1H-indol-2-yl)-2-(2-méthyl-1H-indol-3-yl)-acrylique (acide caulpérinique).

2.5.2 Méthode et jeu de base utilisés

Les molécules ont été dessinées dans le logiciel Gaussian 09. Les géométries ont été optimisées avec une méthode DFT et un jeu de base B3LYP/6-31G (d) [68]. À partir des modèles optimisés, nous avons fait le calcul théorique de la longueur d'onde et de la force d'oscillateur de la transition principale avec la méthode DFT B3LYP/6-31G (d). Par la suite, les longueurs d'onde théoriques, obtenues par notre logiciel, ont été comparées à celles obtenues par Heera et Cindrella et aux longueurs d'onde expérimentales provenant de la littérature, dont les références sont citées dans l'article de Heera et Cindrella. Les énergies des transitions HOMO-LUMO calculées par notre logiciel ainsi que les forces d'oscillateurs de ces transitions ont été comparées à celles obtenues par Heera et Cindrella

2.6 Modélisation moléculaire des agents fluorescents, affinement de la méthode

2.6.1 Les agents fluorescents étudiés

Dans le cadre de son projet de fin d'études, M. Philippe Bourassa a travaillé sur une section de mon projet de maîtrise. Il a effectué la modélisation moléculaire des agents fluorescents dans le but d'obtenir les forces d'oscillateurs des transitions électroniques. Cette section présente les travaux effectués par cet étudiant [69]. Les agents fluorescents utilisés pour cette étude ont déjà tous été utilisés lors d'une étude de cinétique d'apparition de chromophores de feuilles minces. Ainsi donc, nous avons une valeur d'efficacité pour tous les agents fluorescents étudiés. Il s'agit d'UQTR-001, UQTR-002, UQTR-004, UQTR-005, UQTR-010 et FWA21. Les structures pour UQTR-001, 004, 010 et FWA-21 se retrouvent dans le Tableau 2.1. Les structures d'UQTR-002 et d'UQTR-005 se retrouvent à la Figure 2.15 et à la Figure 2.16.

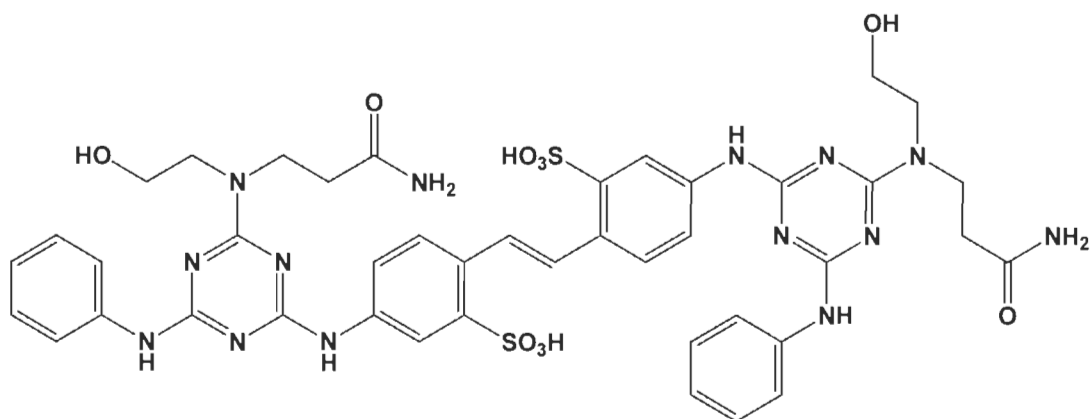


Figure 2.15 Structure de l'agent fluorescent UQTR-002.

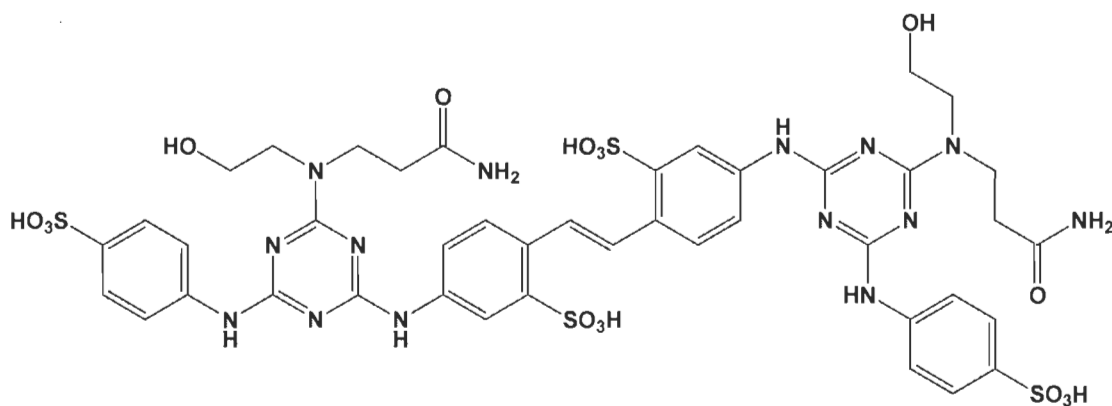


Figure 2.16 Structure de l'agent fluorescent UQTR-005.

2.6.2 Spectres expérimentaux

Les solutions d'agents fluorescents ont été préparées dans de l'eau, et sous lumière rouge, dans le but de préserver au maximum nos molécules. Les spectres d'absorption des agents fluorescents ont été acquis grâce au spectrophotomètre Cary 3, de Varian, entre 200 et 800 nm, dans une cellule de quartz ayant un trajet optique de 1cm. Les spectres UV-Vis obtenus ont par la suite été déconvolués à l'aide du logiciel UVIR Manager d'ACD/Labs (version 12.5, Advanced Chemistry Development, Inc., Toronto, On, Canada, www.acdlabs.com, 2012) et de fonctions gaussiennes et lorentziennes. Les longueurs d'onde maximales obtenues à la suite de cette déconvolution servent à la comparaison avec les longueurs d'onde théoriques.

2.6.3 Modélisation moléculaire

L'étude portant sur la détermination de la méthode et du jeu de base à utiliser pour la modélisation moléculaire était basée sur la reproduction d'une étude ayant déjà fait ses preuves quant à la validité des résultats produits. Le but de la reproduction de cette étude était de déterminer si nous avions le matériel informatique nécessaire à l'utilisation d'une telle méthode de modélisation moléculaire. Cette présente étude porte, dans un premier temps, à déterminer si une méthode de modélisation moins précise qu'une méthode DFT serait tout aussi efficace pour l'optimisation des structures des molécules, dans le but de diminuer les temps de calcul qui sont assez grands. Dans un second temps, elle porte sur la modélisation des agents fluorescents, de l'impact de la charge (portée par les groupements sulfonates des agents fluorescents en solution aqueuse) sur les spectres UV-Visibles. Elle porte aussi sur l'importance de l'angle dièdre entre les deux phényles du FWA-21 lors de la modélisation.

2.6.3.1 Raffinement de la méthode

Les structures des agents fluorescents ont été dessinées dans Spartan'10 (Wavefunction, Inc., Irvine, CA). Les géométries ont ensuite été optimisées grossièrement avec une méthode de mécanique moléculaire avec le champ de force MMFF. Par la suite, les géométries ont été optimisées de façon plus raffinée avec une méthode semi-empirique PM3. L'optimisation en deux étapes est effectuée dans le but d'alléger les temps de calcul. Cependant, la méthode PM3 ne produisait pas des résultats suffisamment près de la réalité expérimentale pour le FWA-21, nous avons donc dû utiliser la méthode RM1 nouvellement disponible dans ce logiciel. Les calculs d'énergies pour nos molécules ont été fait avec un niveau de théorie DFT/B3LYP 6-31G(d).

2.6.3.2 Effet de la charge

Le logiciel Spartan'10 permet de sélectionner la charge globale portée par la molécule. Nous avons donc pu varier cette composante et évaluer son impact sur les bandes d'absorption UV-Visibles des composés. Ainsi, en comparant les longueurs d'onde calculées des

molécules d'agents fluorescents, chargées ou non, aux valeurs expérimentales, il est possible de déterminer sous quelle forme se trouve nos agents fluorescents lorsqu'ils sont placés en solution aqueuse, dans l'optique de modéliser les agents sous la forme la plus réaliste que possible.

2.6.3.3 L'angle dièdre

Lors du calcul du spectre UV-Visible de l'agent fluorescent FWA-21 avec un niveau de théorie élevé, soit une méthode DFT, l'angle dièdre entre les deux phényles est très éloigné de ce que l'on retrouve dans la littérature [70,71]. En optimisant la structure avec un niveau de théorie un peu plus bas, soit RM1, nous obtenons de meilleurs résultats pour cet agent fluorescent. Ainsi s'est imposée la nécessité de vérifier l'impact de l'angle dièdre entre les deux phényles sur l'énergie de la transition HOMO-LUMO et sur la force de l'oscillateur de cette transition. Les angles dièdres du centre de la molécule FWA-21 ont été fixés dans le logiciel Spartan'10 et le reste de la molécule a été optimisé avec le jeu de base RM1.

CHAPITRE III

RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1 L'efficacité des agents fluorescents

Cette expérimentation porte sur l'efficacité directe des agents fluorescents à inhiber le photojaunissement de la lignine, lorsque ceux-ci sont appliqués sur des feuilles minces faites de pâte à haut rendement, non blanchie. Il est impossible de procéder à l'analyse de plus de quatre agents fluorescents à la fois. Cette étude est plutôt longue et tester beaucoup d'agents augmenterait encore plus cette durée et on risquerait de voir apparaître une altération des échantillons avec le temps. Les agents fluorescents testés dans cette étude ont été sélectionnés parce qu'ils nous seront utiles dans une seconde étude. Un quatrième a été sélectionné dans le but d'avoir une valeur d'efficacité supplémentaire dans notre banque de données.

Une des difficultés de cette étude est que notre pâte utilisée pour la fabrication des feuilles minces provient d'une usine externe à notre centre de recherche. Cette dernière peut modifier la composition de sa pâte sans préavis. Pour pouvoir comparer les études d'efficacité des FWAs entre elles année après année, il nous faudrait toujours une même concentration (approximative) en lignine dans la pâte. Or, nous savons que la quantité de lignine dépend du bois utilisé, alors seules des études comparatives qualitatives peuvent être faites entre deux études. C'est cette raison qui nous force à réétudier certains agents fluorescents, qui avaient déjà fait l'objet d'une étude antérieure [27].

Une autre difficulté est qu'il n'est pas facile de vaporiser les agents fluorescents sur les feuilles minces de façon totalement reproductible. Il est pratiquement impossible d'avoir des échantillons ayant tous le même pourcentage en poids ajouté de FWAs. Nous aurons plutôt

des pourcentages ayant une variation jusqu'à parfois 1 %. En effet, une différence de 0,0001 g d'agent sur la feuille modifie le pourcentage d'environ 0,5 %. Il s'avère qu'il a été démontré par le passé que la quantité d'agents fluorescents utilisée est très importante pour l'étude de l'efficacité, surtout pour de bas pourcentages [27]. Au-delà de 3 %, il n'y a plus de différence significative entre les valeurs d'efficacité. Par contre, en deçà de cette valeur, la différence d'efficacité peut aller jusqu'à $14 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ pour un pourcentage passant de 1,5 à 3,5 %.

3.1.1 Pourcentage d'agent utilisé

La quantité d'agents fluorescents ajoutés doit être suffisamment élevée pour être optimale, mais suffisamment basse pour que l'on ne voie pas apparaître un effet de verdissement sur la feuille. L'effet de verdissement peut être causé par la formation d'excimères [72,65]. Les excimères résultent d'une interaction entre une molécule d'agent fluorescent excitée avec une molécule de la même espèce, à l'état fondamental [73]. Plus il y a de molécules présentes dans la phase aqueuse, plus il y a de chances de former des excimères. Ces excimères possèdent un spectre électronique altéré par rapport à la molécule initiale [74]. Ce spectre peut donc se situer dans le vert et justifier une telle couleur sur nos feuilles. Donc, visuellement, la feuille doit rester la même avant et après la vaporisation. Les pourcentages d'agents ajoutés (% p/p) sur les feuilles minces varient légèrement d'un échantillon à l'autre, mais ils sont suffisamment près l'un de l'autre pour mener notre étude comparative d'efficacité des agents fluorescents. Les valeurs exactes d'agents ajoutés sur les feuilles minces se retrouvent dans le Tableau 3.1. Comme plusieurs feuilles échantillons ont été prises pour chaque agent fluorescent, les valeurs d'agent fluorescent en poids ajoutés sont des moyennes.

Tableau 3.1
Pourcentage moyen de chaque agent fluorescent utilisé

Agent	% p/p moyen d'agent sur l'échantillon
UQTR-001	2,49
UQTR-004	1,99
UQTR-010	2,54
FWA-21	2,10

3.1.2 Longueur d'onde d'absorption des chromophores formés

Après un certain temps d'irradiation de nos échantillons dans le photoréacteur, des composés colorés se sont formés, tel que prévu. À cause de l'effet de verdissement qui est présent même à de faibles concentrations d'agent fluorescent, les maximums d'absorption des échantillons ne se situent pas à 420 nm qui est la longueur d'onde d'absorption des chromophores formés. Les longueurs d'onde sont décalées, en fonction de la quantité d'agents ajoutés. Ces longueurs d'onde maximales sont représentées dans le Tableau 3.2. Cependant, il n'en est pas moins que ces longueurs d'onde d'absorption maximale sont conséquentes à la formation des chromophores dans les échantillons. Ainsi, il devient évident que les valeurs de Δk utilisées dans nos études seront prises aux longueurs d'onde maximales.

Tableau 3.2
Longueur d'onde à laquelle les chromophores formés absorbent, selon l'agent utilisé

Agent	Longueur d'onde d'absorption (nm)
UQTR-001	436
UQTR-004	428
UQTR-010	436
FWA-21	428
Contrôle	420

Avec les valeurs de Δk aux maximums d'absorption, nous sommes en mesure de construire nos courbes de cinétique d'apparition des chromophores en fonction des agents fluorescents utilisés.

3.1.3 Les courbes de cinétique d'apparition des chromophores

Pour qu'un agent fluorescent soit efficace à contrer la dégradation photochimique de la lignine, nous nous rappellerons qu'il doit diminuer la quantité de chromophores formés dans la feuille. Donc, nous devons observer une valeur de k_{∞} , provenant de l'équation 2.1, plus petite pour une feuille enduite d'agent fluorescent que pour une feuille vierge. Aussi, il faut que les chromophores se forment moins rapidement sur les feuilles échantillons que sur les feuilles vierges. Sur les courbes de la Figure 3.1, nous pouvons constater qu'il est parfois difficile de bien déterminer si l'agent fluorescent est efficace. Seul UQTR-010 semble posséder une nette efficacité.

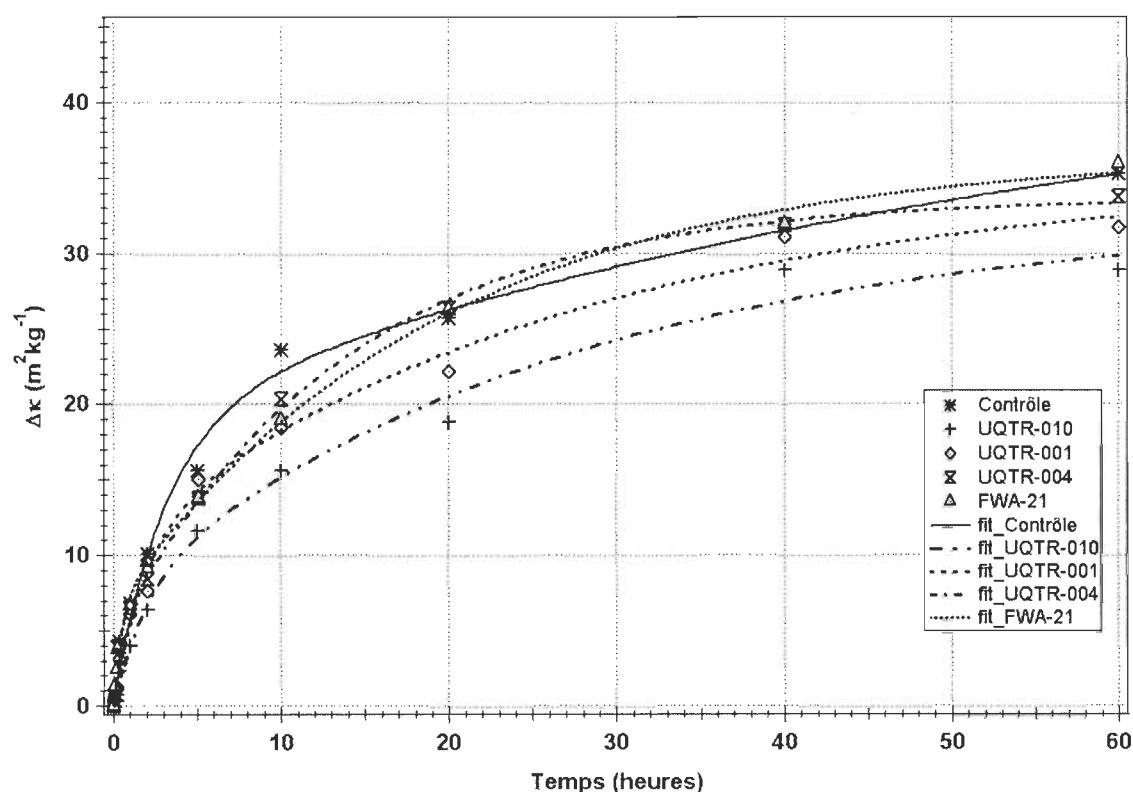


Figure 3.1 Cinétiques d'apparition des chromophores pour les agents utilisés sur feuilles minces.

Pour pallier à ce problème, nous allons opter pour une quantification numérique plutôt que visuelle. Ainsi, les paramètres ayant servi à la construction des courbes cinétiques sont placés

dans le Tableau 3.3. Les produits de ce tableau sont placés selon leur ordre de k_{∞} , une extrapolation mathématique de la quantité de chromophores qui serait formée après une exposition infinie de nos feuilles échantillons à un rayonnement ultraviolet.

Ainsi, le produit ayant le plus petit k_{∞} , soit celui en haut complètement, est le plus efficace à très long terme et celui avec le plus grand k_{∞} , autre que le contrôle, est le moins efficace à très long terme. Cependant, il peut être intéressant de savoir quel agent est efficace à court, à moyen et à long terme. C'est alors qu'entrent en jeu les constantes préexponentielles et les exposants de l'équation 2.1 (valeurs retrouvées aussi dans le Tableau 3.3). Comme mentionné dans une section précédente, plus les constantes préexponentielles sont élevées (fortement négatives) et plus les exposants sont petits, plus les chromophores sont lents à apparaître dans la feuille et donc, plus l'agent fluorescent est efficace.

Tableau 3.3
Paramètres de l'équation de cinétique (équation 2.1) pour chaque agent

Agent	k_1 (m^2kg^{-1})	A_1 (m^2kg^{-1})	C_1 (min^{-1})	A_2 (m^2kg^{-1})	C_2 (min^{-1})	χ^2
UQTR-010	32,687	-25,17	0,036	-7,69	0,55	10,90
UQTR-004	33,7	-29,05	0,073	-5,10	4,81	3,97
UQTR-001	35,14	-24,29	0,037	-10,73	0,54	9,13
FWA-21	36,635	-29,98	0,052	-6,77	2,10	2,26
Contrôle	44,615	-25,60	0,016	-18,47	0,31	10,35

3.1.4 Pourcentage de réduction du jaunissement de la feuille

Afin d'évaluer l'efficacité des agents fluorescents à court et à long terme, il est possible de calculer le pourcentage de réduction du jaunissement des feuilles, à différents temps de réversion, grâce à l'équation 3.1. Comme le rayonnement des lampes ultraviolettes est environ 728 fois plus intense que l'irradiation provenant des fluorescents typique de bureau de travail « *Coolwhite* » [37], il est aisé de faire la conversion afin d'obtenir les temps de réversion du papier sous une lumière de bureau de travail. Le but étant de quantifier l'efficacité des agents à court et à long terme. Les temps sélectionnés sont 300 minutes

d'irradiation UV, qui correspondent à 5 mois d'irradiation normale et à l'infini (k_{∞}). Les résultats sont montrés sur la Figure 3.2 et sur la Figure 3.3.

$$\% \text{ réduction} = 100 - \left(\frac{\Delta k_{\text{produit}}}{\Delta k_{\text{contrôle}}} \times 100 \right) \quad \text{Équation 3.1}$$

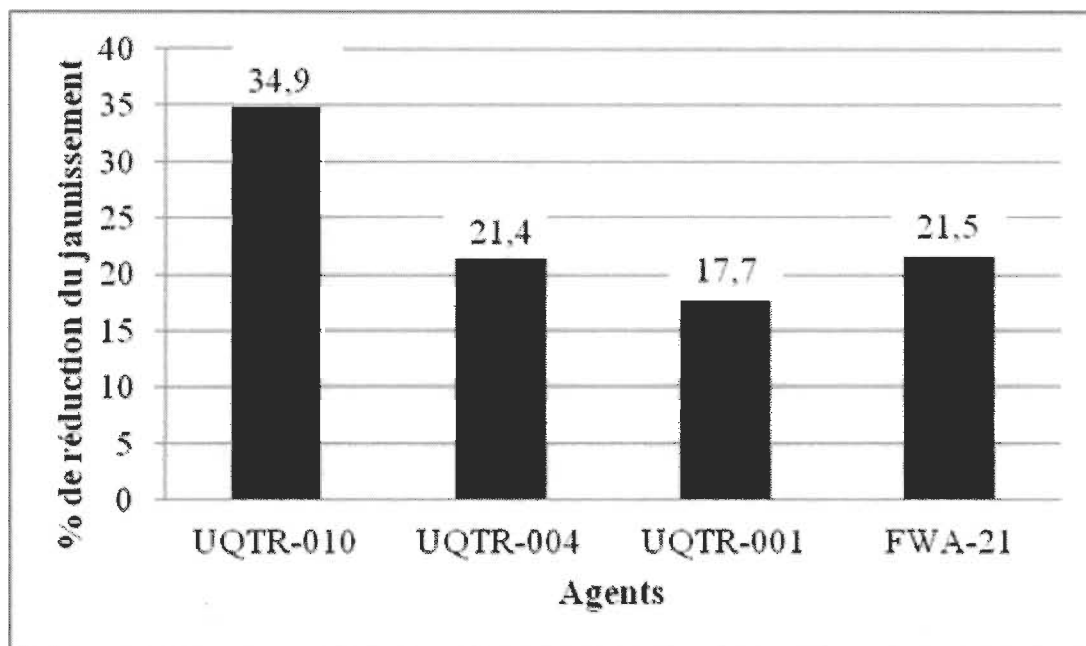


Figure 3.2 Pourcentage de réduction du jaunissement de la feuille après 5 mois de réversion (300 min UV).

Il a été établi qu'une heure de rayonnement du photoréacteur Rayonet que nous utilisons pour nos expérimentations équivaut à approximativement 60 heures d'ensoleillement normal. [37]. Comme nous pouvons le comprendre, plus le pourcentage de réduction du jaunissement de la feuille est élevé, plus efficace est l'agent fluorescent face à l'inhibition du photojaunissement de la lignine, car moins de chromophores se seront formés. Cela implique aussi que l'agent fluorescent n'aura pas accentué le jaunissement du papier par sa propre coloration suite à une dégradation sous irradiation.

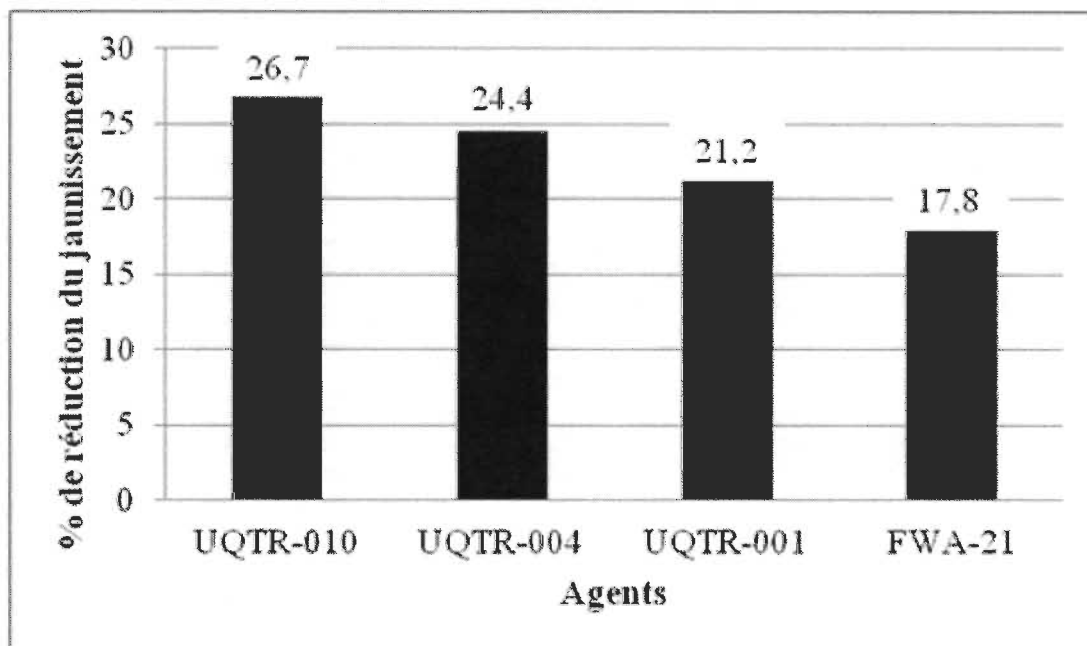


Figure 3.3 Pourcentage de réduction du jaunissement de la feuille après une réversion infinie (k_{∞}).

Comme nous pouvons le voir sur les figures ci-dessus ainsi que sur la Figure 3.1, certains agents fluorescents sont efficaces à court terme et moins efficace à long terme alors que d'autre c'est tout à faire le contraire. Ils sont moins efficaces à court terme, mais au final à long terme ils sont efficaces. Suite à l'analyse de ces résultats nous pouvons affirmer que :

- Le produit UQTR-010 est nettement plus efficace que les trois autres produits pour inhiber le photojaunissement de la lignine à court terme. Cependant, lorsque nous regardons son efficacité à long terme (k_{∞}), elle ne se démarque que légèrement des autres agents fluorescents. À court terme, soit l'équivalent d'une exposition de 5 mois de réversion sous « *Coolwhite* », le pourcentage de réduction du jaunissement est de 34,9 %. Pour une exposition infinie, le pourcentage de réduction du jaunissement de la feuille est de 26,7 %.
- Le produit UQTR-004 est l'agent qui se place en seconde position selon son efficacité à long terme (k_{∞}). Il réduirait de 24,4 % l'apparition d'une coloration jaune

dans la feuille suite à une exposition infinie à l'irradiation UV. Pour ce qui est de l'efficacité à court terme, il est presque aussi efficace que FWA-21, il se place donc en troisième position avec une réduction du jaunissement du papier de 21,4 %.

- Le produit UQTR-001 se place en troisième position pour son efficacité à long terme (k_{∞}) en réduisant de 21,2 % le jaunissement du papier. Cependant, pour ce qui est de l'efficacité à court terme, il se place en dernière position avec un pourcentage de réduction du jaunissement de 17,7 %.
- Le produit FWA-21 se place en dernière position pour l'efficacité à réduire le jaunissement du papier après un temps de réversion infini (k_{∞}), avec un pourcentage de réduction de la coloration jaune de la feuille de 17,8 %. Cependant, si nous regardons son efficacité à court terme, soit 5 mois d'exposition à une irradiation provenant de fluorescents de type « *Coolwhite* », cet agent se place en seconde position. Il diminue 21,5 % de la coloration jaune de la feuille.

UQTR-010 ralentit l'apparition des chromophores, mais aussi diminue la quantité produite dans la feuille et est donc l'agent le plus efficace à tous les niveaux. Le pire des agents serait sans aucun doute FWA-21. Il n'a pas un effet marqué à court terme et il est le moins bon de nos agents fluorescents à long terme. Les deux autres agents fluorescents ne sont ni bons, ni mauvais.

Au final, à long terme, les trois agents fluorescents de type diaminostilbènesulfoniques sont d'efficacité plus ou moins similaire avec une différence entre la valeur du meilleur agent et la valeur du moins bon agent de 5,5 %. Cependant, considérant que la durée de vie d'une feuille n'est pas l'infini, il devient important de se questionner sur la durée de vie des feuilles qui serait vaporisée d'agents fluorescents, dans le but de déterminer le meilleur agent à utiliser pour combler les besoins du marché. Mais malgré ceci, UQTR-010 reste l'agent fluorescent ayant l'efficacité la plus prononcée à court et à long terme.

3.2 L'influence de l'atmosphère de travail sur la stabilité des échantillons en solution aqueuse

Cette étude est importante afin de déterminer si nos échantillons sont manipulés dans des conditions appropriées. Nous savons que les agents fluorescents en solution aqueuse se dégradent suite à une irradiation ultraviolette. Il est donc important de savoir si le rayonnement ultraviolet provenant des fluorescents de type « *Coolwhite* », utilisés pour éclairer les laboratoires, sont suffisants pour engendrer une photo dégradation de nos solutions mères d'agents fluorescents. Aussi, comme certains laboratoires sont munis de fenêtres donnant sur l'extérieur, il peut être intéressant de vérifier si cette fenêtre, additionnée du verre des ballons volumétriques, utilisés pour contenir les solutions mères de FWAs, est suffisante pour bloquer les rayons UV et protéger les agents d'une éventuelle dégradation. Dans le cas contraire, nous pourrions, suite à cette étude, déterminer de combien de temps de manipulations nous disposons dans de telles conditions avant qu'il y ait photo dégradation des échantillons. Nos échantillons d'agents fluorescents aqueux sont soumis à un rayonnement électromagnétique de différentes longueurs d'onde, soit celles provenant du soleil, celles provenant des fluorescents de laboratoire et celles provenant d'une source lumineuse rouge. Comme un spectre UV-Visible de chaque solution échantillon est pris initialement et après chaque exposition, une cinétique de dégradation de l'échantillon peut être faite.

Nous pouvons voir les spectres UV-Visible moyens de l'agent fluorescent UQTR-001 aux différents temps d'exposition à la lumière rouge sur la Figure 3.4. Les spectres UV-Visible de l'agent aux différents temps d'exposition à la lumière du laboratoire sont présentés sur la Figure 3.5 et, ceux de l'agent aux différents temps d'exposition à la lumière du soleil apparaissent sur la Figure 3.6. Afin de bâtir des courbes de cinétiques de dégradation en fonction du temps d'exposition aux rayonnements, nous devons observer l'absorbance de l'échantillon en fonction du temps, pour une longueur d'onde donnée. Cette longueur d'onde est choisie là où l'absorbance varie le plus en fonction du temps. Pour l'agent fluorescent UQTR-001, il y a deux pics significatifs, soit un à 350 nm et un à 275 nm. C'est donc à ces longueurs d'onde que sont faites nos courbes cinétiques.

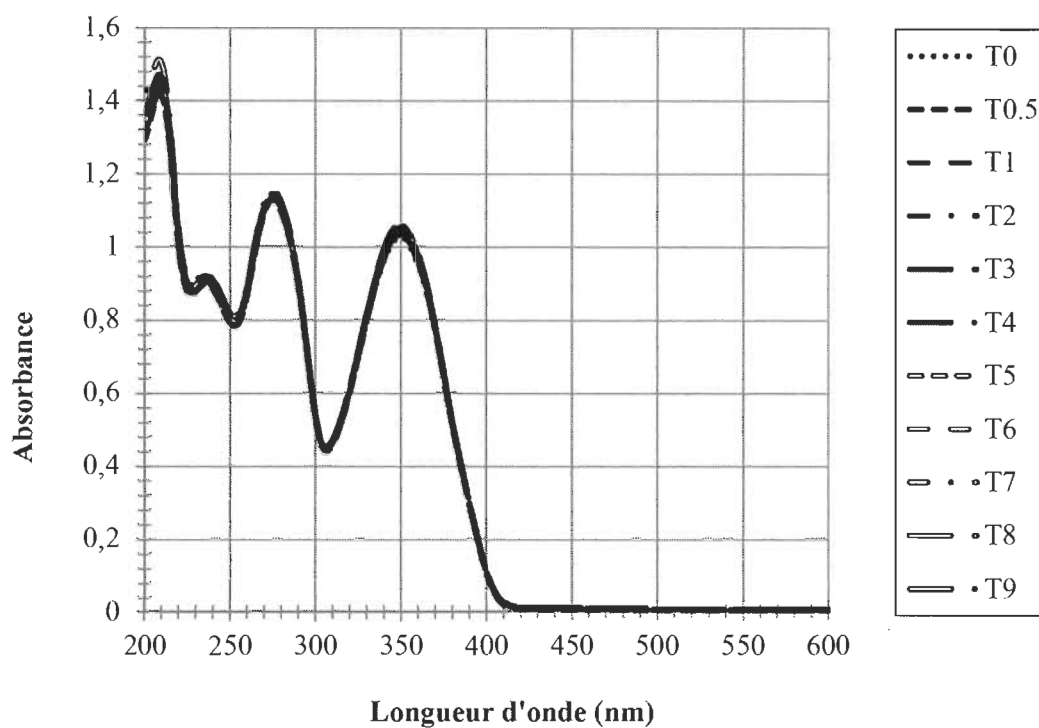


Figure 3.4 Cinétique de dégradation d'UQTR-001 en solution aqueuse, sous lumière rouge.

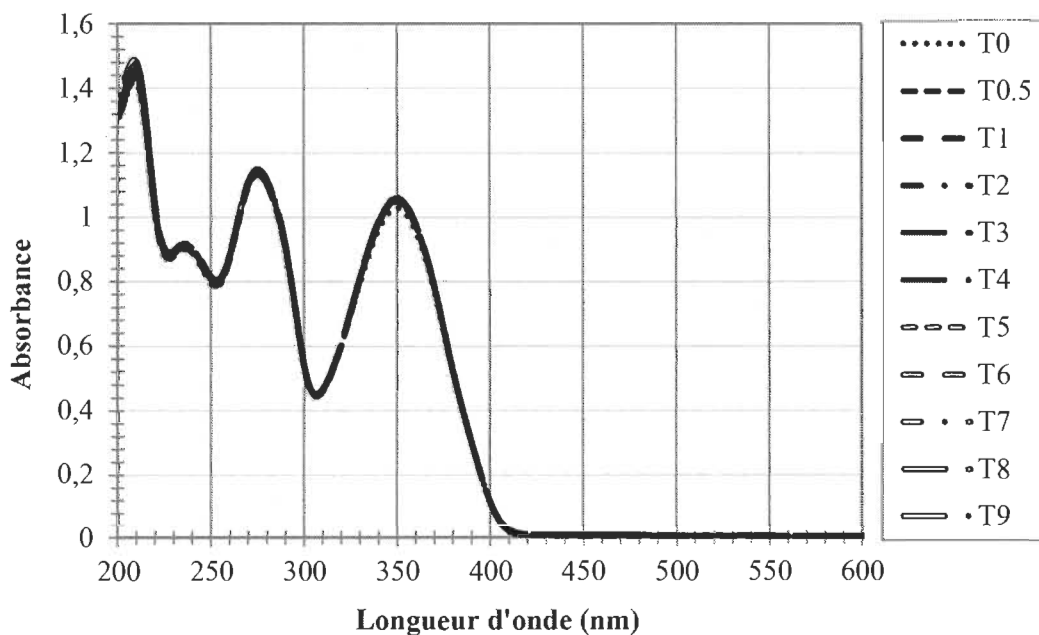


Figure 3.5 Cinétique de dégradation d'UQTR-001 en solution aqueuse, sous lumière du laboratoire.

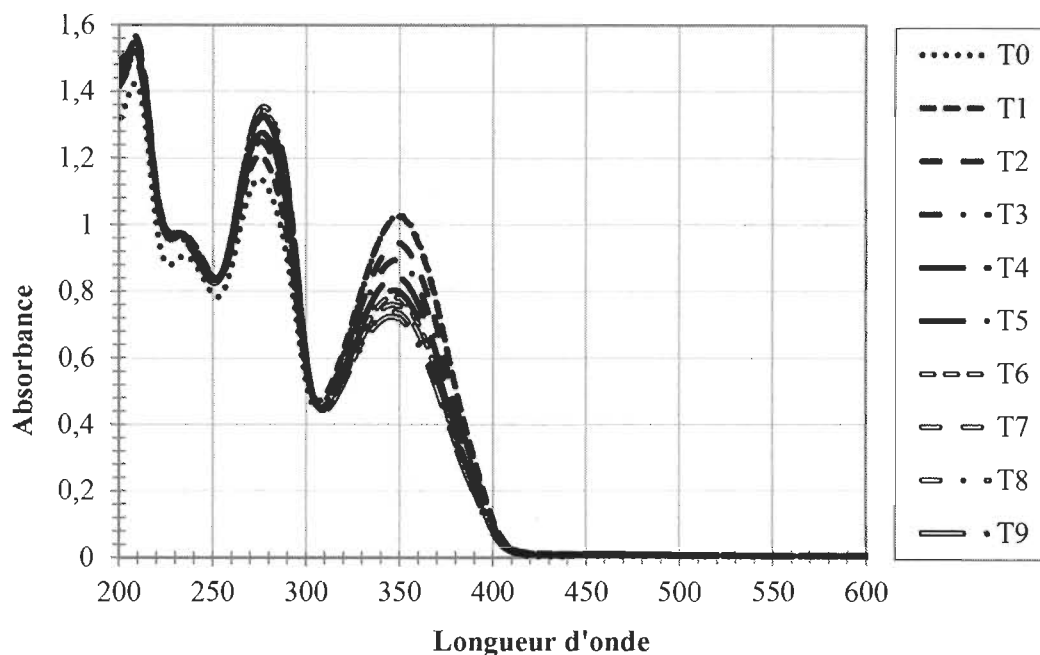


Figure 3.6 Cinétique de dégradation d'UQTR-001 en solution aqueuse, sous lumière du soleil.

Nous pouvons aisément remarquer sur la Figure 3.4 que l'agent fluorescent est stable sous une irradiation rouge. Il n'y a aucun changement visible dans l'absorbance aux longueurs d'onde significatives. Si nous observons le spectre de dégradation de l'agent fluorescent exposé au rayonnement provenant des fluorescents de laboratoire de type « Coolwhite », soit la Figure 3.5, encore une fois, aucune dégradation ne semble être observée. Par contre, si nous observons le spectre de dégradation de l'agent sous la lumière du soleil, une nette dégradation est observable. Nous pouvons constater une diminution de l'absorbance à 350 nm et une augmentation prononcée de l'absorbance à 275 nm. Comme il a été mentionné à la section 1.5.3.1, les agents fluorescents, en solution aqueuse et en présence de rayonnement ultraviolet, se scinderaient en deux au niveau du centre stilbène pour s'oxyder et former deux molécules d'aldéhydes. Nous pouvons constater les cinétiques de dégradation des échantillons à 275 et à 350 nm, pour les différents rayonnements, sur la Figure 3.7 et la Figure 3.8.

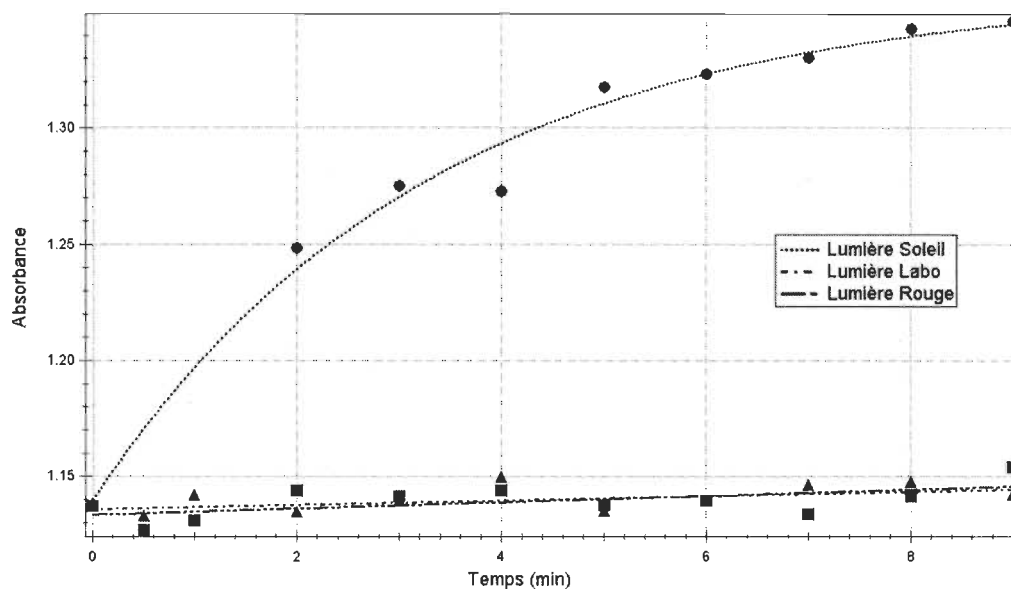


Figure 3.7 L'absorbance en fonction du temps d'irradiation de l'agent fluorescent UQTR-001 en solution aqueuse. L'absorbance est prise à 275 nm.

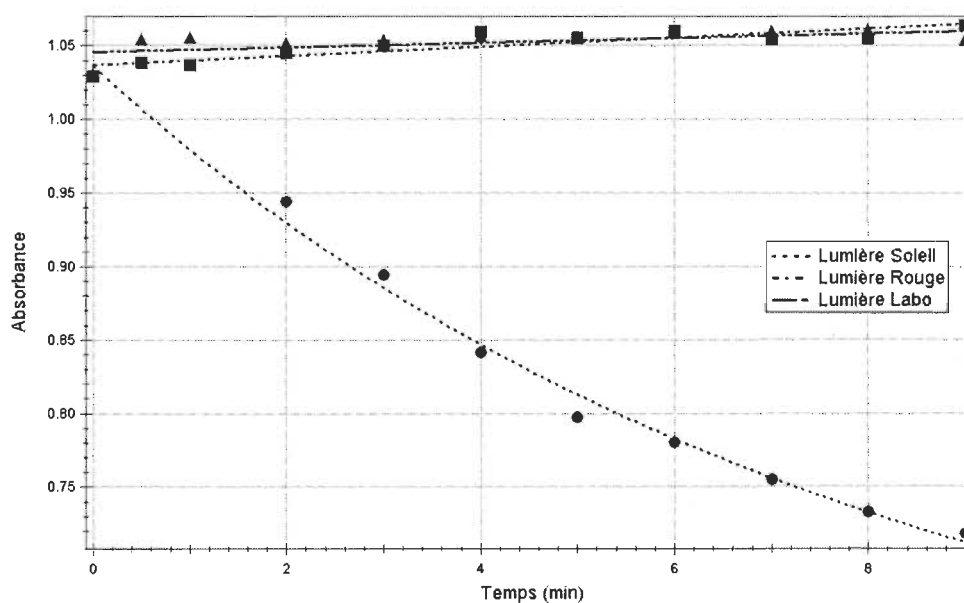


Figure 3.8 L'absorbance en fonction du temps d'irradiation de l'agent fluorescent UQTR-001 en solution aqueuse. L'absorbance est prise à 350 nm.

Les courbes étant construites dans le logiciel Igor pro, nous obtenons directement les équations qui ont servi à bâtir ces courbes. Les équations 3.2, 3.3 et 3.4 représentent

respectivement les cinétiques de l'agent fluorescent sous la lumière du soleil, sous la lumière du laboratoire et sous la lumière rouge à 350 nm. Les équations 3.5, 3.6 et 3.7, représentent respectivement les cinétiques de l'agent fluorescent sous la lumière du soleil, sous la lumière du laboratoire et sous la lumière rouge à 275 nm. Dans le Tableau 3.4 est répertorié les coefficients de corrélation chi carré (χ^2). Ils nous permettent, ici encore, de déterminer si les courbes cinétiques se rapprochent des valeurs expérimentales. Plus le coefficient est petit, plus la courbe est en concordance avec les données expérimentales.

$$y = 0,5601 + 0,4763 e^{(-0,1268 x)} \quad \text{Équation 3.2}$$

$$y = 0,00156x + 1,0459 \quad \text{Équation 3.3}$$

$$y = 0,0031x + 1,0371 \quad \text{Équation 3.4}$$

$$y = 1,3596 - 0,21956 e^{(-0,3014x)} \quad \text{Équation 3.5}$$

$$y = 0,0009x + 1,1360 \quad \text{Équation 3.6}$$

$$y = 0,0014x + 1,1335 \quad \text{Équation 3.7}$$

Tableau 3.4
Corrélation entre les courbes cinétiques et les données expérimentales (χ^2)

Équation	Chi Carré (χ^2)
3.2	0,0006
3.3	0,0004
3.4	0,0003
3.5	0,0006
3.6	0,0002
3.7	0,0004

Suite à l'analyse de ces courbes, nous pouvons conclure que :

- À 350 nm, la courbe cinétique du comportement de l'agent fluorescent en solution aqueuse, exposé à la lumière du soleil, est de type exponentiel simple. C'est aussi une courbe négative, c'est-à-dire que nous observons une diminution dans l'intensité de l'absorbance du pic à 350 nm, en fonction du temps de vieillissement. Cette

diminution d'intensité nous permet de croire qu'une réaction dans le temps se produit et qu'il y a disparition d'une espèce moléculaire dans la solution. Évidemment, s'il y a disparition d'une espèce, il doit y avoir apparition d'une ou plusieurs espèces. Alors si nous regardons ce qui se passe au niveau du pic d'absorbance à 275 nm, nous observons une augmentation dans l'intensité d'absorbance en fonction du temps d'irradiation. La courbe cinétique à ce maximum d'absorbance est elle aussi de type simple exponentielle, mais elle est positive. Il y aurait donc apparition d'une espèce chimique dans la solution.

- À 350 nm, les courbes cinétiques sous la lumière rouge et sous la lumière du laboratoire sont, pour ainsi dire, identiques. Ces deux cinétiques sont de type linéaire ayant une pente considérée nulle. De plus, leur ordonnée à l'origine est elle aussi, très près l'une de l'autre, avec un pourcentage d'écart de 0,84 %. La même chose peut s'observer à 275 nm. les courbes cinétiques sous lumière rouge ou sous la lumière du laboratoire sont linéaires avec une pente nulle. Leurs ordonnées à l'origine sont aussi considérées identiques avec un pourcentage d'écart de 0,22 %. Ainsi, nous venons à la conclusion que si nous manipulons les agents fluorescents sous lumière du laboratoire ou sous lumière rouge, aucune dégradation n'est observée à 350 nm.

Les coefficients de corrélation, chi carrés, sont tous très petits. Ainsi, nous avons la certitude que les courbes cinétiques calculées sont très près des valeurs expérimentales.

Ainsi, nous pouvons affirmer que de manipuler les échantillons soit sous lumière du laboratoire, soit sous lumière rouge, n'a aucun impact sur la stabilité de ces échantillons en solution aqueuse. Ils ne subissent donc aucune dégradation en fonction du temps d'exposition aux rayonnements provenant de ces sources lumineuses. De plus, nous pouvons maintenant affirmer que le rayonnement ultraviolet provenant des fluorescents de laboratoire de type « *Coolwhite* » n'est pas suffisamment puissant pour engendrer une photo dégradation de nos échantillons. Ainsi, aucune précaution ne doit être prise si les manipulations des solutions mères d'agents fluorescents se font dans un laboratoire muni de ce type d'éclairage.

3.3 L'influence de l'atmosphère de travail sur la stabilité des échantillons d'agents fluorescents sur feuilles minces

Cette étude a été effectuée subséquemment à l'étude de la stabilité des solutions aqueuses d'agents fluorescents sous différents rayonnements électromagnétiques, provenant des sources lumineuses de l'atmosphère de travail. Nous avons précédemment déterminé que les solutions d'agents fluorescents sont stables autant sous la lumière du laboratoire que sous la lumière rouge. Il serait intéressant de vérifier s'il en est de même pour l'agent fluorescent sur matrice solide, soit une feuille mince, en présence de lignine. Il se peut que la lignine subisse une légère photodégradation. En manipulant les échantillons d'agents fluorescents sur feuilles minces sous divers type de rayonnement électromagnétique, nous serons en mesure de déterminer si le rayonnement ultraviolet provenant des fluorescents de type « *Coolwhite* » utilisé en laboratoire est suffisant pour engendrer une photodégradation de la lignine des feuilles minces vaporisées. Aussi, nous avons vaporisé des agents fluorescents en concentration de 1,72 à 2,88 % sur des feuilles minces exemptes de lignine, dans le but de nous assurer qu'aux alentours de 420 nm, nous ne voyons aucune modification dans le pourcentage de réflectance de la feuille. Cela nous informera que les agents fluorescents, tout au long de leur exposition aux rayons ultraviolets, sont inertes dans la région où les chromophores se font voir dans une feuille mince contenant de la lignine. Dans le Tableau 3.5, nous avons répertorié le pourcentage moyen d'UQTR-001 vaporisé sur les feuilles minces contenant de la lignine. Dans le Tableau 3.6, nous pouvons voir les longueurs d'onde auxquelles les valeurs de coefficients de corrélation ont été prises, selon le type de rayonnement. Par la suite, en prenant les valeurs des coefficients k , aux longueurs d'onde appropriées, en fonction du temps de vieillissement, nous pouvons construire des courbes de cinétiques d'apparition des chromophores dans la pâte, en fonction du type de lumière utilisée lors des manipulations. Nous pouvons voir le résultat de cette cinétique sur la Figure 3.9.

Tableau 3.5

Pourcentage moyen d'UQTR-001 vaporisé sur les feuilles échantillons contenant de la lignine

Rayonnement	% p/p moyen d'agent sur l'échantillon
Lumière rouge	1,38
Lumière du laboratoire	1,11

Tableau 3.6

Longueur d'onde à laquelle les chromophores formés absorbent, selon le pourcentage d'agent sur l'échantillon

Rayonnement	Longueur d'onde d'absorption (nm)
Lumière rouge	436
Lumière du laboratoire	428
Contrôle	412

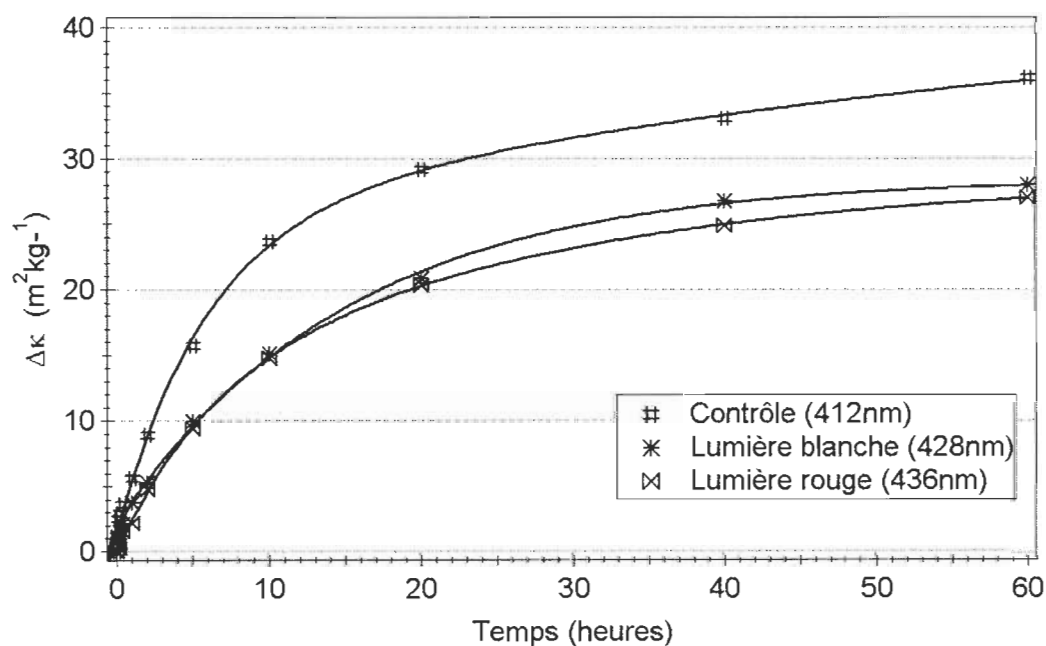


Figure 3.9 Cinétique d'apparition des chromophores sur feuilles minces, pour l'agent UQTR-001, vieillies sous différents types de rayonnement provenant de l'atmosphère de travail.

Les paramètres ayant servi à la construction des courbes cinétiques sont répertoriés dans le Tableau 3.7. Le coefficient k après un temps d'exposition infini, nous permet de vérifier la quantité finale de chromophores formés dans la pâte. Sachant que les agents fluorescents sont autant stables sous la lumière rouge que sous la lumière du laboratoire, il ne devrait pas y avoir de différence entre la valeur du k_{∞} pour la feuille manipulée sous la lumière du laboratoire et pour celle manipulée sous la lumière rouge.

Tableau 3.7
Paramètres de l'équation de cinétique (équation 2.1) pour l'agent fluorescent UQTR-001, sous différentes atmosphères de travail

Type de lumière	k_{∞} (m^2kg^{-1})	A_1 (m^2kg^{-1})	C_1 (min^{-1})	A_2 (m^2kg^{-1})	C_2 (min^{-1})	χ^2
Rouge	28,637	-17,681	0,0394	-10,955	0,1763	1,2312
Laboratoire	28,474	-26,127	0,0652	-1,8686	2,8482	0,9959
Contrôle	44,408	-19,1	0,0136	-23,812	0,1394	4,7915

Si nous observons les valeurs des k_{∞} pour l'échantillon manipulé sous lumière rouge et manipulé sous la lumière du laboratoire, les valeurs sont pour ainsi dire identiques, avec un pourcentage d'écart de 0,57 %. Cette étude nous permet donc de nous assurer que, même sur matrice solide, les agents fluorescents sont stables sous un éclairage normal de laboratoire. De plus, cela nous permet de voir que la lignine dans les feuilles minces n'est aucunement affectée par l'éclairage provenant des fluorescents de type « *Coolwhite* » que l'on retrouve dans les laboratoires.

Suite à l'étude des agents fluorescents sur feuilles minces exemptes de lignine, nous avons pu évaluer le comportement des agents fluorescents dans la région de 420 nm, tout au long du vieillissement de l'échantillon. Aucun résultat pour cette étude n'est présenté, car, les échantillons d'agents fluorescents sur feuilles minces de cellulose restent inertes à cette longueur d'onde, en fonction du temps de vieillissement. Cela veut dire que le coefficient k ne varie pas en fonction du temps à cette longueur d'onde. La conclusion que nous pouvons tirer suite à cette étude est que, lorsque nous faisons l'étude des agents fluorescents sur feuilles minces contenant de la lignine et que nous quantifions la valeur du coefficient k à

420 nm en fonction du temps de vieillissement de l'échantillon, l'augmentation de la valeur du coefficient est attribuable uniquement à l'apparition des chromophores dans la pâte.

3.4 Les propriétés physico-chimiques des agents fluorescents et leur efficacité

Comme notre objectif est de déterminer ce qui rend un agent fluorescent efficace, nous avons décidé de mettre en relation les différentes propriétés physico-chimiques de certains agents avec leur efficacité à inhiber le photojaunissement de la lignine.

Le but de cette étude est de trouver une corrélation entre une ou des propriétés, facilement quantifiables en laboratoire, et l'efficacité des agents fluorescents. Cela nous permettrait d'avoir une meilleure idée de ce qui engendre l'efficacité d'un agent et ainsi investiguer cette corrélation, si corrélation il y a.

Les agents fluorescents utilisés pour cette étude sont UQTR-001, UQTR-010 et FWA-21. Leur structure chimique est montrée dans le Tableau 2.1. Ils ont été sélectionnés, car leurs propriétés étaient retrouvées dans la littérature [31,32]. Dans le Tableau 3.8 sont répertoriés les diverses propriétés des agents fluorescents choisis, soit le pourcentage d'isomère *trans* de l'agent, en solution aqueuse, la durée de vie de fluorescence et le temps de demi-vie de la molécule et son efficacité. L'efficacité représente le pourcentage de réduction de la coloration jaune de la feuille mince après un temps d'irradiation infini. La durée de vie de fluorescence est le temps que prend la molécule à revenir de l'état excité à l'état fondamental. Des graphiques sont construits, grâce au logiciel Excel, afin de visualiser la relation entre les diverses propriétés et l'efficacité. Ainsi, la relation entre le pourcentage d'isomère *trans* de la molécule en solution aqueuse et son efficacité est représentée sur la Figure 3.10. Sur la Figure 3.11, nous voyons la relation entre la durée de vie de fluorescence de la molécule et son efficacité et sur la Figure 3.12, la relation entre le temps de demi-vie de la molécule et son efficacité.

Tableau 3.8
Propriétés physico-chimiques des agents fluorescents

Agent fluorescent	Pourcentage d'isomère <i>trans</i> (E) (%) [32]	Durée de vie de fluorescence à 25°C (ns) [31]	Temps de demi-vie (min) [32]	Efficacité (%)
UQTR-010	15	0,47	278	26,7
UQTR-001	13	0,52	313	21,2
FWA-21	80	1,27	87	17,8

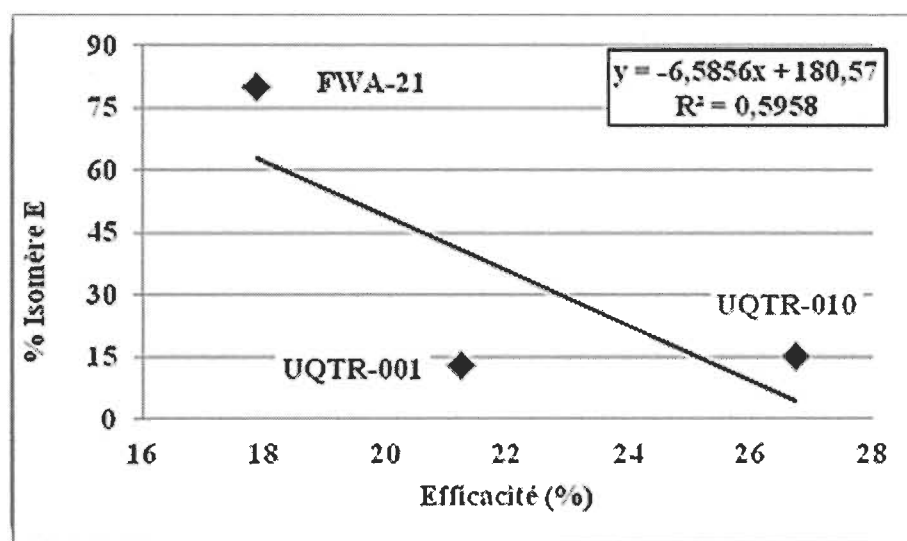


Figure 3.10 Relation entre le pourcentage d'isomère *trans* de la molécule en solution aqueuse et son efficacité.

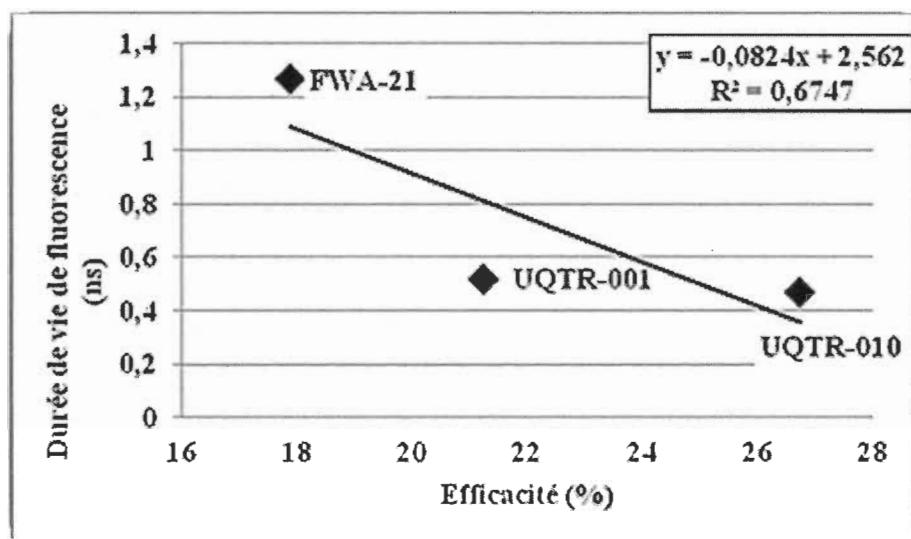


Figure 3.11 Relation entre la durée de vie de fluorescence de la molécule et son efficacité.

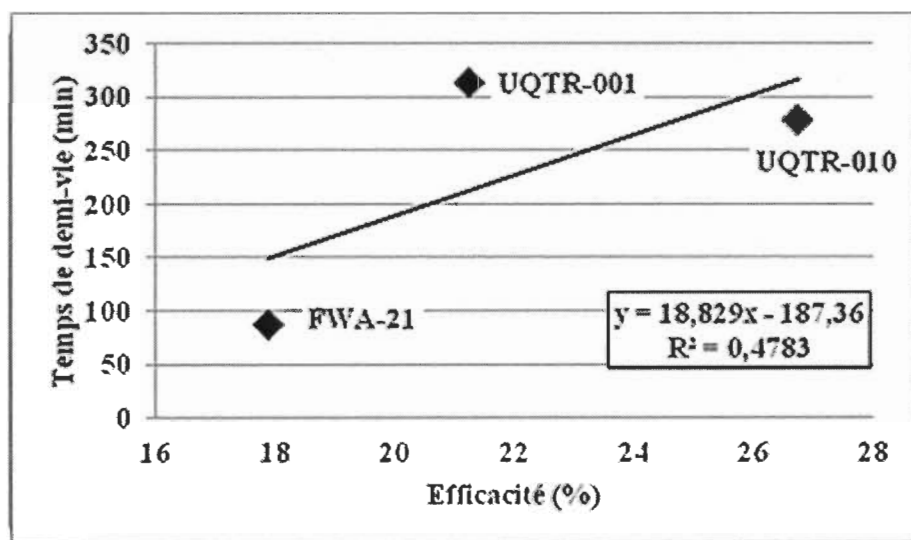


Figure 3.12 Relation entre le temps de demi-vie de la molécule et son efficacité.

De ces graphiques nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- Il ne semble pas y avoir de lien direct entre l'efficacité de l'agent fluorescent et son pourcentage d'isomère *trans* en solution aqueuse. Pour de gros écarts entre le pourcentage d'isomère, soit 67 %, nous constatons une grande différence dans

l'efficacité de l'agent, soit de 3,4 %. Pour des écarts plus faibles entre le pourcentage d'isomère, soit 2 %, nous constatons quand même un gros écart d'efficacité, soit de 5,5 %. La courbe de tendance nous donne un coefficient de corrélation entre les données de 0,5958, ce qui est très médiocre. La seule conclusion que nous pouvons tirer de ces données est que l'agent le plus efficace est celui qui a le moins d'isomères *trans* en solution et celui le moins efficace est celui qui a le plus d'isomères *trans* en solution.

- Il ne semble pas non plus y avoir de lien entre l'efficacité de l'agent fluorescent et sa durée de vie de fluorescence. Pour un écart de durée de vie de fluorescence de 0,75 nanoseconde, nous avons une différence d'efficacité de 3,4 % et pour un écart de durée de vie de fluorescence de 0,05 nanoseconde, nous avons une différence d'efficacité de 5,5 %. La courbe de tendance nous donne un coefficient de corrélations entre ces données de 0,6747, ce qui est ici encore, médiocre. La seule conclusion grossière que nous pouvons tirer de ces données est que l'agent fluorescent qui est le plus efficace est celui qui reste le moins longtemps à l'état excité et le moins efficace est celui qui reste le plus longtemps à un état excité.
- Il n'y a pas de lien entre l'efficacité et le temps de demi-vie de la molécule en solution aqueuse. Pour une différence dans le temps de demi-vie de +226 minutes, nous obtenons une différence d'efficacité de +3,5 %. Pour une différence dans le temps de demi-vie de -35 minutes, nous retrouvons une différence d'efficacité de +5,5 %. La courbe de tendance nous donne un coefficient de corrélation entre les données de 0,4783, ce qui est absolument trop bas et qui reflète l'indépendance de ces deux propriétés entre elles. Aucune corrélation ne peut être tirée de cette mise en relation.

Il semble évident qu'il nous faudrait beaucoup plus que trois agents fluorescents et leurs propriétés physico-chimiques pour tirer des conclusions de corrélations entre les propriétés et l'efficacité. Il nous est impossible, suite à cette étude, de confirmer ou d'infirmer toute

corrélation que ce soit entre les différentes propriétés physico-chimiques des agents fluorescents et leur aptitude à inhiber le photojaunissement de la lignine.

Nous allons investiguer du côté des forces d'oscillateurs des transitions électroniques qui se produisent dans les agents fluorescents lorsque ceux-ci sont exposés aux rayonnements ultraviolets. Nous utiliserons pour ce faire, la modélisation moléculaire.

3.5 L'efficacité de la méthode et du jeu de base choisis pour la modélisation moléculaire

En modélisation moléculaire, on ne peut pas sélectionner un logiciel de modélisation avec n'importe quelle méthode et jeux de bases. Il serait beaucoup trop facile d'obtenir des résultats erronés dans ces conditions. Lorsqu'on décide d'en venir à la modélisation moléculaire pour faire des calculs, on doit d'abord s'assurer que la méthode que nous choisissons est adaptée à notre type de calculs à effectuer.

Les transitions électroniques dans une molécule engendrent le spectre UV-Visible de celle-ci et la facilité avec laquelle l'électron effectue cette transition est appelée force de l'oscillateur. Nous voulons calculer les forces d'oscillateurs des transitions électroniques de nos agents fluorescents afin de les corréler avec l'efficacité qu'ont certains agents à inhiber le photojaunissement de la lignine. Nous avons choisi de baser notre protocole d'étude selon l'article de Heera et Cindrella [67].

Dans leurs recherches, ils étudient la structure de pigments servant de photosensibilisateurs dans des cellules solaires. Leurs molécules sont assez complexes et surtout, elles possèdent des systèmes π délocalisés. Ils calculent les longueurs d'onde d'absorption théoriques, les énergies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO et les forces d'oscillateur des transitions électroniques de leurs molécules. Comme nous voulons calculer exactement la même chose avec nos agents fluorescents, il est tout à fait justifié d'utiliser la même méthode et les mêmes jeux de bases que Heera et Cindrella. Cependant, nous ne possédons pas le même logiciel et aussi, nous ne savons pas si le matériel informatique mis à notre disposition

sera suffisamment puissant pour effectuer les calculs dans des temps raisonnables. Alors, pour évaluer la viabilité du protocole, nous avons décidé de reproduire l'étude de Heera et Cindrella afin d'évaluer la reproductibilité des résultats et les temps de calcul.

Dans le Tableau 3.9 nous pouvons voir le nom des molécules modélisées ainsi que le numéro qui leur est attribué pour les graphiques, dans le but d'alléger ceux-ci. Dans le Tableau 3.10 sont répertoriées les énergies des transitions HOMO et LUMO calculées avec notre logiciel et celles calculées par Heera et Cindrella, pour chacun des composés. Nous comparons par la suite les valeurs de Heera et Cindrella et nos valeurs sur la Figure 3.13.

Tableau 3.9
Les composés étudiés avec le numéro qui les représentent

Numéro du composé	Nom du composé
1	Acide férulique
2	Acide caulpérinique
3	Acide caféique
4	Resvératrol
5	Méthoxatin
6	Acide ellagique
7	Acide kermésique
8	Ommatin D
9	Acide carminique

Nous observons que les valeurs pour les énergies des orbitales moléculaires calculées par Heera et calculées par nous sont très près l'une de l'autre. Les légères différences peuvent venir des structures initiales des molécules. Il est difficile d'obtenir exactement la même géométrie de base d'une étude à l'autre, car celle-ci dépend énormément de la façon dont la molécule a été dessinée dans le logiciel. Pour cette raison, nous considérons que les valeurs d'énergies des orbitales molécules de notre étude et de celle de Heera et Cindrella sont suffisamment près les unes des autres pour considérer les données comme reproductibles.

Tableau 3.10

Valeurs des énergies des orbitales moléculaires des molécules calculées par Heera et Cindrella et celles calculées avec notre méthode pour les molécules

Nom du composé	Nos HOMO (eV)	Nos LUMO (eV)	HOMO de l'article (eV)	LUMO de l'article (eV)
Acide férulique	-6,39	-1,79	-6,14	-2,02
Acide caulpérinique	-5,40	-1,94	-5,47	-2,14
Acide caféique	-6,29	-1,78	-6,29	-2,08
Resvératrol	-5,61	-1,26	-5,6	-1,65
Méthoxatin	-7,61	-4,08	-7,26	-4,02
Acide ellagique	-6,56	-1,99	-6,49	-2,32
Acide kermésique	-6,40	-3,37	-6,39	-3,12
Ommatin D	-5,40	-2,41	-5,73	-2,57
Acide carminique	-6,21	-3,11	-6,38	-3,13

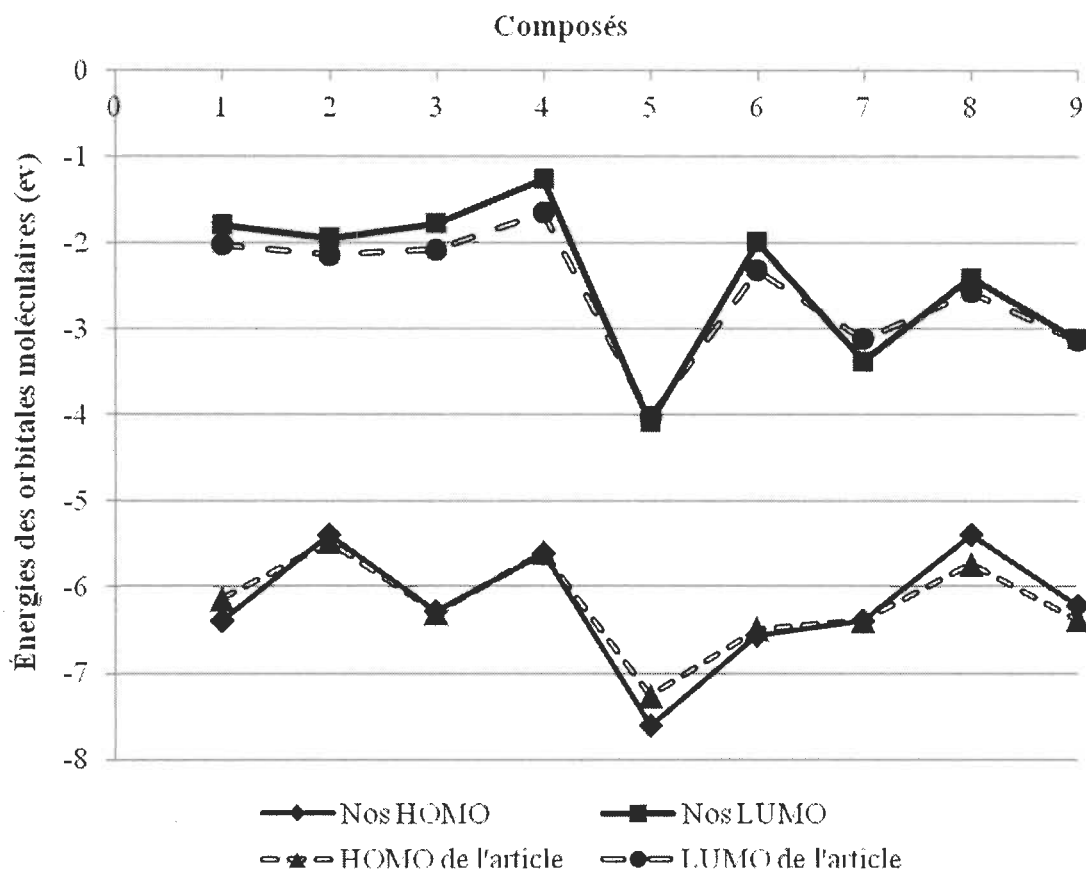


Figure 3.13 Comparaison entre les énergies des orbitales moléculaires des composés, calculées par Heera et Cindrella et celles calculées avec notre méthode.

Nous pouvons ainsi continuer l'analyse des résultats et nous pencher sur les valeurs de longueur d'onde au maximum d'absorption des molécules. Dans le Tableau 3.11, nous voyons les valeurs des longueurs d'onde théoriques calculées par Heera et Cindrella celles calculées par nous et les longueurs d'onde expérimentales pour les molécules, que l'on retrouve dans la littérature [67]. Nous pouvons ensuite comparer ces données entre elles pour évaluer si nos résultats sont près de ceux obtenus par Heera et Cindrella et aussi s'ils sont près des valeurs expérimentales.

Tableau 3.11

Valeurs pour les longueurs d'onde théoriques au maximum d'absorption des molécules selon Heera et Cindrella, selon notre méthode et les longueurs d'onde expérimentales des molécules

Nom du composé	Longueur d'onde théorique selon l'article (nm)	Longueur d'onde théorique selon notre méthode (nm)	Longueur d'onde expérimentale (nm)
Acide férulique	317	302	307
Acide caulpérinique	435	431	309
Acide caféique	316	310	326
Resvératrol	333	319	326
Méthoxatin	388	453	342
Acide ellagique	337	327	355
Acide kermésique	444	514	490
Ommatin D	469	424	490
Acide carminique	444	489	495

Nous pouvons aussi évaluer à quel point Heera et Cindrella étaient près des données expérimentales. Nous voyons le résultat de la comparaison sur la Figure 3.14. Par la suite, nous avons calculé le pourcentage d'écart entre les longueurs d'onde de l'article et celles expérimentales et entre les longueurs d'onde que nous avons calculées et celles expérimentales. Nous avons placé les résultats de ces pourcentages d'écarts dans le Tableau 3.12. Nous avons placé sur un graphique le pourcentage d'écart entre les longueurs d'onde théoriques calculées par Heera et Cindrella celles expérimentales et le pourcentage d'écart entre les longueurs d'onde calculées avec notre méthode et les longueurs d'onde expérimentales. Ces pourcentages d'écarts sont représentés sur la Figure 3.15.

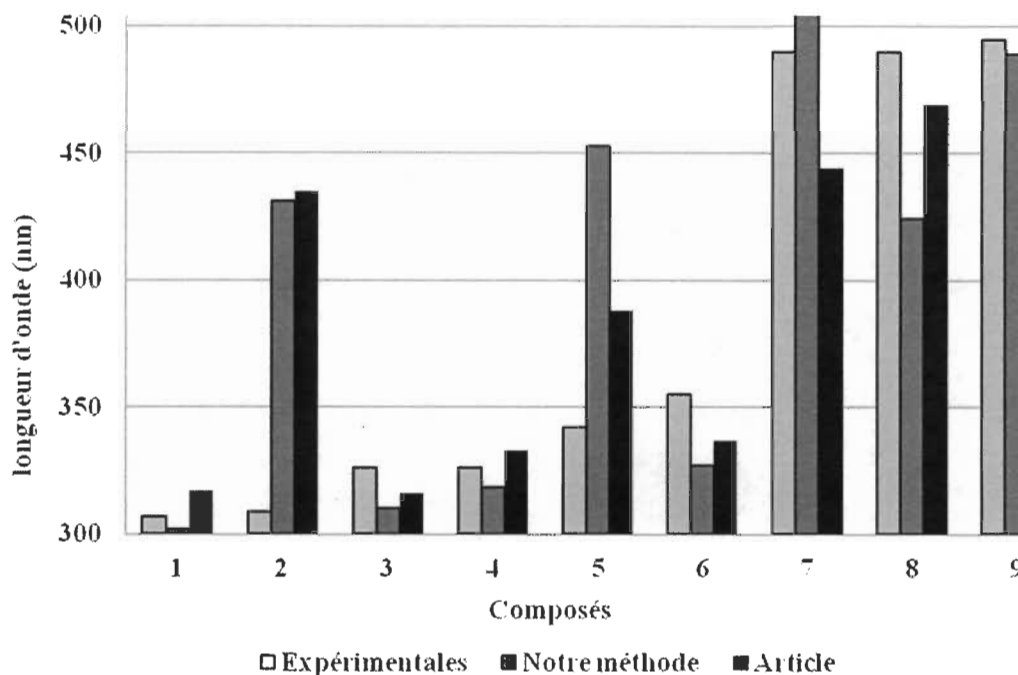


Figure 3.14 Comparaison entre les longueurs d'onde d'absorption des molécules calculées par Heera et Cindrella, celles calculées avec notre méthode et celles que l'on retrouve dans la littérature.

Tableau 3.12

Pourcentage d'écart entre les longueurs d'onde calculées par Heera et Cindrella, et celles expérimentales et celles calculées avec notre méthode et celles expérimentales

Nom du composé	% Écart λ article vs expérimentales	% Écart λ notre méthode vs expérimentales
Acide férulique	3,3	-1,6
Acide caulpérinique	40,8	39,6
Acide caféique	-3,1	-4,8
Resvératrol	2,1	-2,3
Méthoxatin	13,5	32,4
Acide ellagique	-5,1	-7,8
Acide kermésique	-9,4	4,9
Ommatin D	-4,3	-13,4
Acide carminique	-10,3	-1,2

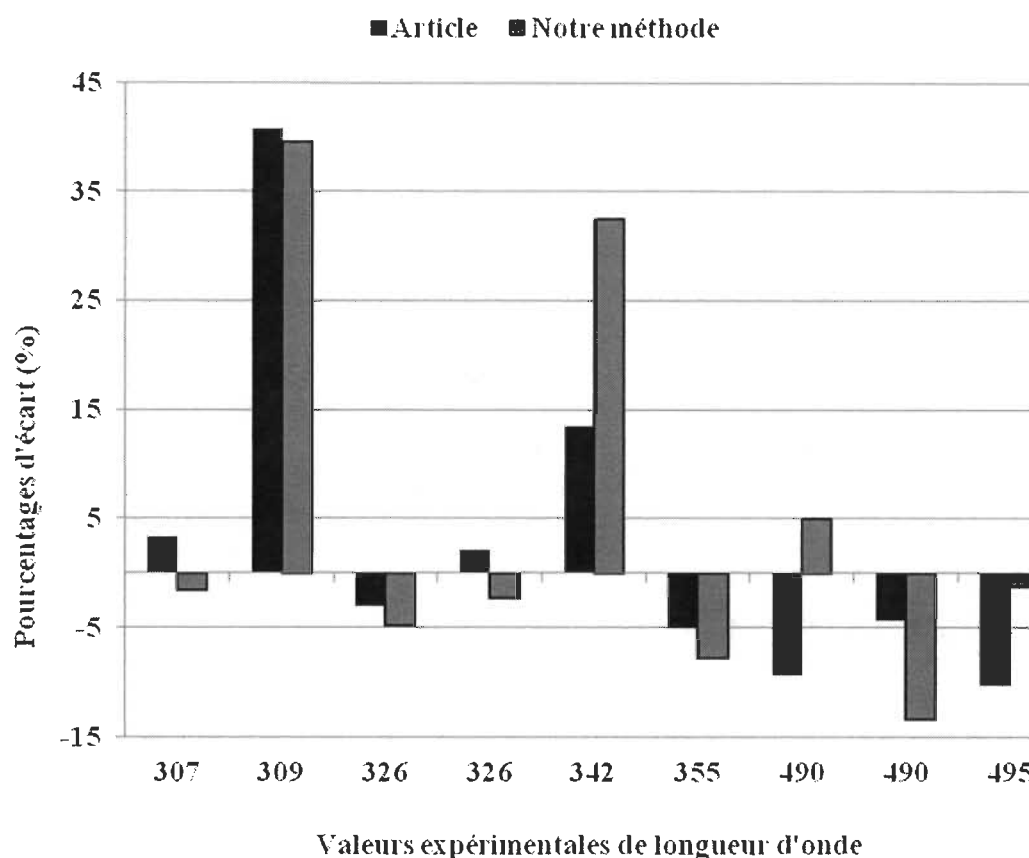


Figure 3.15 Comparaison entre le pourcentage d'écart entre les valeurs de longueurs d'onde d'absorption calculées par Heera et Cindrella pour les molécules et celles expérimentales et le pourcentage d'écart entre les valeurs de longueurs d'onde calculées avec notre méthode et celles expérimentales.

Les longueurs d'onde calculées, autant par Heera et Cindrella que par nous, sont toutes très près des longueurs d'onde au maximum d'absorption retrouvées expérimentalement, pour les molécules étudiées. Pour Heera et Cindrella les écarts entre les valeurs expérimentales et théoriques se situent, pour la plupart des molécules, en dessous de 10,3 %. Pour notre part, les écarts entre les valeurs expérimentales et théoriques se situent presque tous sous 13,4 %. Un écart de cet ordre est totalement acceptable considérant le fait que les modélisations sont de type mono moléculaire dans le vide, alors que la réalité expérimentale est tout à fait différente. En laboratoire, les molécules ne sont pas isolées dans le vide. Elles sont plutôt en solution, entourées de molécules homologues. Des interactions intermoléculaires ont lieu et

peuvent avoir comme conséquence un déplacement des bandes d'absorption des molécules en questions. C'est pour cela qu'un déplacement dans les longueurs d'onde expérimentales, de l'ordre de 10 à 15 %, est tout à fait convenable.

Cependant, pour deux des molécules, les valeurs des longueurs d'onde théoriques sont largement loin de ce que l'on retrouve expérimentalement. En effet, pour le méthoxatin, Heera et coll. ont calculé une longueur d'onde de 388 nm, alors que la valeur expérimentale est de 342 nm. De notre côté, nous avons trouvé une longueur d'onde au maximum d'absorption théorique pour cette molécule de 431 nm. Cela fait donc un pourcentage d'écart de 13,5 % pour Heera et Cindrella et de 32,4 % pour nous. Aussi, pour l'acide caulpérinique, la valeur expérimentale de la longueur d'onde pour le maximum d'absorption de cette molécule est de 309 nm alors que Heera et Cindrella obtiennent 435 nm et que nous obtenons 431 nm. Les pourcentages d'écarts sont respectivement de 40,8 % et de 39,6 %. La déviation entre la valeur théorique et expérimentale pour une large molécule, ayant des hétéroatomes avec des paires d'électrons libres, est un phénomène connu. Le déplacement du maximum d'absorbance peut autant être hypsochrome que bathochrome. Si l'hétéroatome fait partie d'un système π conjugué, comme dans notre cas, l'effet observé sera un déplacement vers de plus hautes longueurs d'onde, soit un déplacement bathochrome. Il n'est donc pas du tout alarmant de retrouver des pourcentages d'écarts aussi grands entre les valeurs expérimentales et théoriques.

Si nous construisons des courbes de tendances entre les valeurs des longueurs d'onde expérimentales au maximum d'absorption des molécules et celles théoriques, autant calculées par Heera et coll. que par nous et que pour ces courbes, nous omettons les données pour le méthoxatin et l'acide caulpérinique, qui possèdent un pourcentage d'écart très élevé, nous retrouvons une bonne corrélation des résultats. Ces courbes sont présentes sur la Figure 3.16.

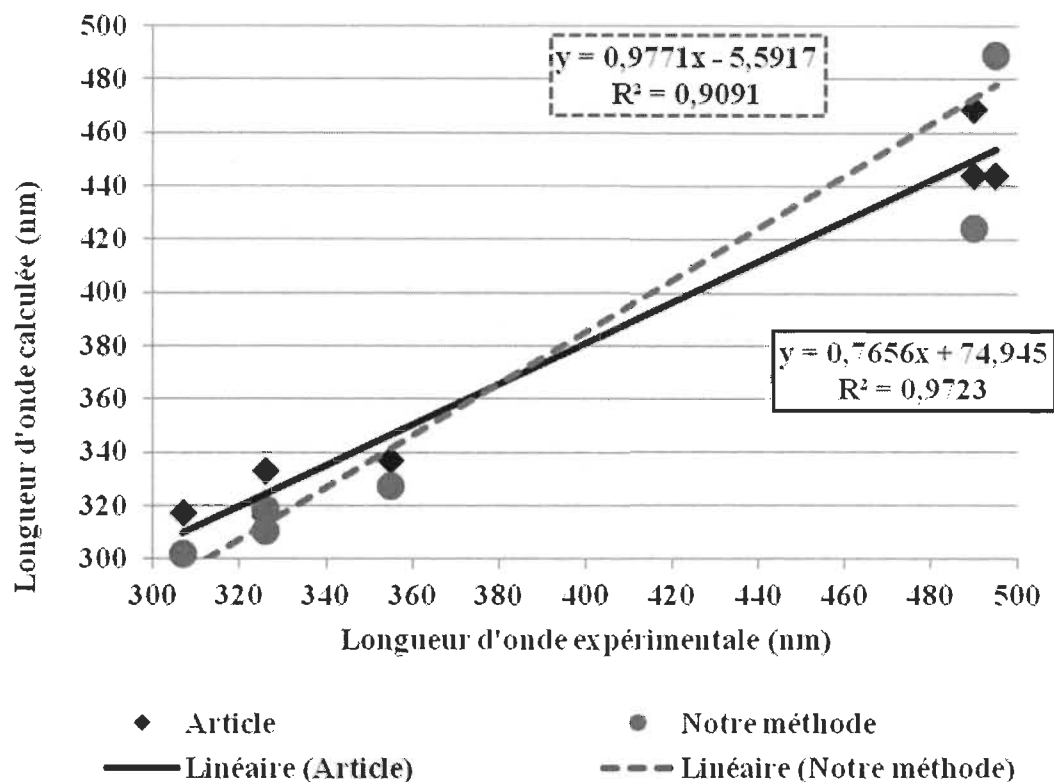


Figure 3.16 Corrélation entre les longueurs d'onde du maximum d'absorption des molécules calculées par Heera et Cindrella, et celles expérimentales et entre les longueurs d'onde du maximum d'absorption calculées avec notre méthode et celles expérimentales.

Comme nous pouvons l'observer sur la figure ci-dessus, la corrélation entre les longueurs d'onde expérimentales et théoriques au maximum d'absorbance pour les molécules est très bonne. Pour Heera et Cindrella le coefficient de corrélation est de 0,9723 et pour nous, il est de 0,9091. Plus la valeur du coefficient est près de 1, plus les données calculées sont en concordance avec ce que l'on retrouve expérimentalement. Ainsi, nos coefficients sont tout à fait raisonnables et nous informent que notre méthode de modélisation moléculaire, avec les jeux de bases choisis, est absolument capable de reproduire la réalité expérimentale, tout en ayant des temps de calcul raisonnables. Nous pouvons conclure que notre logiciel de modélisation moléculaire avec la méthode et les jeux de bases choisis reproduit aussi bien les spectres UV-Visibles théoriques, pour des molécules ayant une certaine complexité, que le logiciel utilisé par Heera et Cindrella.

Penchons-nous maintenant sur ce qui nous intéresse le plus dans cette étude, soit les forces de l'oscillateur des transitions électroniques dans les molécules.

Plus la bande d'absorbance est intense, plus la valeur de la force de l'oscillateur sera voisine à 1. Nous avons répertorié dans le Tableau 3.13 les valeurs de la force de l'oscillateur de la transition HOMO-LUMO de chacune des molécules, calculées par Heera et coll. et calculées avec notre méthode. Par la suite, nous avons placé sur un graphique les valeurs de la force de l'oscillateur calculées par Heera et coll. et avec notre méthode, pour chacun des composés, dans le but de faire une comparaison des valeurs. Nous pouvons voir le résultat sur la Figure 3.17.

Tableau 3.13
Force de l'oscillateur de la transition HOMO-LUMO, pour chaque molécule,
calculée par Heera et coll. et calculée avec notre méthode

Nom du composé	Force de l'oscillateur selon l'article	Force de l'oscillateur selon notre méthode
Acide férulique	0,43	0,42
Acide caulpérinique	0,19	0,18
Acide caféique	0,33	0,41
Resvératrol	0,87	0,97
Méthoxatin	0,23	0,05
Acide ellagique	0,11	0,15
Acide kermésique	0,14	0,12
Ommatin D	0,12	0,22
Acide carminique	0,17	0,16

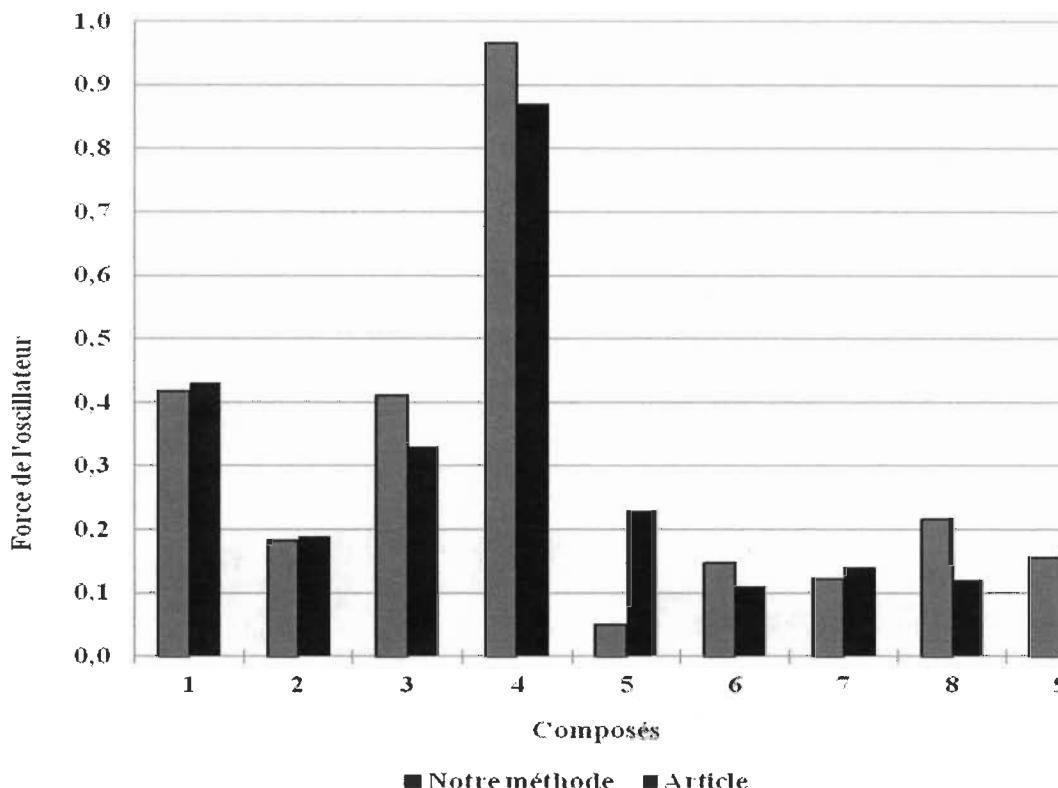


Figure 3.17 Comparaison entre les forces d'oscillateur des transitions HOMO-LUMO des molécules, calculées avec notre méthode et calculées par Heera et coll.

Les valeurs des forces de l'oscillateur de la transition HOMO-LUMO, pour les molécules étudiées, calculées avec notre méthode et calculées par Heera et coll. sont assez rapprochées. Nous ne constatons qu'une différence majeure, pour un composé. En effet, pour le méthoxatin, Heera et coll. trouve une force de l'oscillateur de 0,23 alors que nous trouvons une force de 0,05. Cela nous informe que la transition à cette longueur d'onde est très faible, selon nos calculs. Il se pourrait que la géométrie initiale de la molécule ne permette pas facilement la promotion de l'électron de l'orbitale HOMO vers l'orbitale LUMO et ainsi, la force de l'oscillateur est très faible. Aussi, considérant le fait que nous trouvons une longueur d'onde au maximum d'absorbance très différente de celle trouvée par Heera et coll. (453 contre 388 nm) pour cette molécule et que la longueur d'onde au maximum d'absorbance est directement proportionnelle à la force de l'oscillateur selon l'équation 1.11, nous ne pouvons pas comparer les deux valeurs de forces de l'oscillateur entre elles.

Cette étude nous a permis d'acquérir une méthode de modélisation moléculaire avec des jeux de bases suffisamment efficaces et fiables pour reproduire les spectres UV-Visibles de molécules complexes et de calculer les forces des oscillateurs des transitions électroniques. Nous sommes maintenant en mesure d'effectuer la modélisation moléculaire de nos agents fluorescents.

3.6 Modélisation des agents fluorescents

3.6.1 Structures optimisées des agents fluorescents

Nous pouvons procéder à la modélisation moléculaire de nos agents fluorescents maintenant que nous avons trouvé la méthode et le jeu de base à utiliser. Cependant, afin d'optimiser la méthode de modélisation, nous avons procédé à une optimisation géométrique des structures des agents avec une méthode semi-empirique plutôt que la méthode plus laborieuse qu'est la DFT. Ainsi, les structures des agents ont toutes été optimisées avec une méthode PM3, à l'exception du Tinopal SK pour lequel nous avons opté pour la méthode RM1. Les angles dièdres dans les molécules (Figure 3.18) ainsi que les longueurs des liaisons du centre stilbène sont répertoriés dans le Tableau 3.14. Sur la Figure 3.19, nous pouvons voir le numéro des carbones impliqués dans le calcul des angles dièdres et des longueurs des liaisons. Alors, pour bien comprendre la Figure 3.18, supposons que A, B, C et D soient des atomes. Les atomes A-B-C forment un plan et les atomes B-C-D forment un autre plan. L'angle entre le plan formé par A-B-C et le plan formé par B-C-D est appelé angle dièdre.

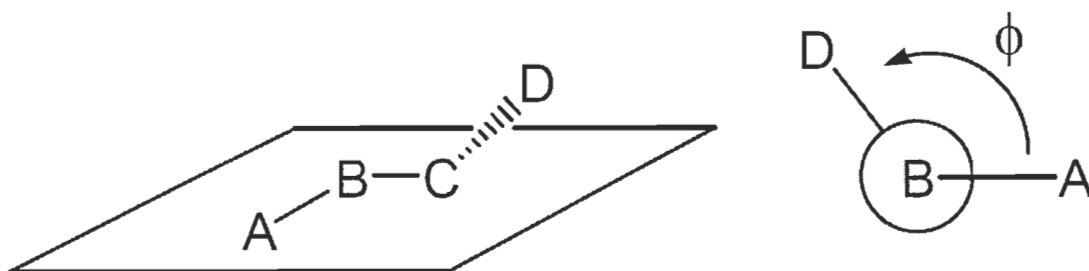


Figure 3.18 Angle dièdre A-B-C-D, soit l'angle entre les plans ABC et BCD [75].

Tableau 3.14
Paramètres géométriques des agents fluorescents

Molécule	Angle dièdre C1-C2-C3-C4 (°)	Angle dièdre C6-C5-C4-C3 (°)	Longueur C2-C3 (C4-C5) (Å)	Longueur C3-C4 (Å)
UQTR-001	166,4	13,2	1,462 (1,462)	1,345
UQTR-002	143,6	37,9	1,472 (1,469)	1,345
UQTR-004	165,3	17,4	1,461 (1,462)	1,344
UQTR-005	138,1	21,7	1,462 (1,466)	1,341
UQTR-010	134,7	56,0	1,469 (1,467)	1,337
Tinopal SK	49,7*	-	-	1,460**

* Angle dièdre du plan biphényle

** Longueur de la liaison du centre biphényle

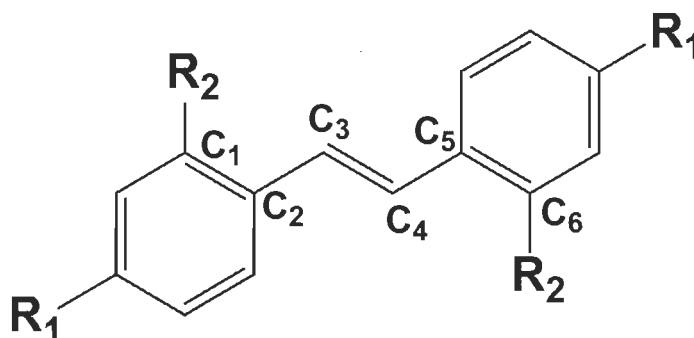


Figure 3.19 Le centre stilbène des agents fluorescents. Les carbones impliqués dans l'angle dièdre.

Si nous étions en présence d'une molécule à quatre atomes, A-B-C-D, l'angle dièdre serait l'angle entre les liaisons AB et CD. L'angle dièdre, lors de l'optimisation géométrique, est un paramètre important à considérer, car il a été démontré que cet angle affecte considérablement la longueur d'onde au maximum d'absorption de la molécule ainsi que la force de l'oscillateur de cette transition électronique [69]. Les structures optimisées des agents fluorescents, placées à l'Annexe B de ce document, nous permettent de voir que les molécules forment des liaisons hydrogènes intramoléculaires, sauf dans le cas du Tinopal SK pour qui sa géométrie ne le permet pas. UQTR-002 est la molécule possédant le moins de

ponts hydrogènes intramoléculaires, à cause de la nature de ses substituants. Cependant, comme il se classe dans les agents fluorescents les plus efficaces à inhiber le photojaunissement de la lignine, on peut supposer que les ponts hydrogènes intramoléculaires ne sont pas la cause de cette efficacité, car UQTR-001, qui est le plus efficace, effectue plusieurs ponts hydrogènes intramoléculaires.

Pour avoir une molécule plane, l'angle dièdre doit être de 0° ou de 180° . Comme ce n'est le cas pour aucune de nos molécules, nous concluons qu'aucune d'elles ne doit être plane. Nous pouvons maintenant procéder aux calculs des énergies de nos molécules avec une méthode TDDFT. Afin de reproduire le plus fidèlement possible la réalité expérimentale, nous devons d'abord déterminer si les molécules en solution se retrouvent sous forme neutre ou chargée. Pour ce faire, nous calculons le spectre d'absorption du Tinopal SK sous trois formes, soit neutre, ayant une charge de -1 et ayant une charge de -2. Les résultats de ces calculs se retrouvent sur les Figures 3.20, 3.21 et 3.22. Le spectre expérimental du Tinopal SK se retrouve sur la Figure 3.23.

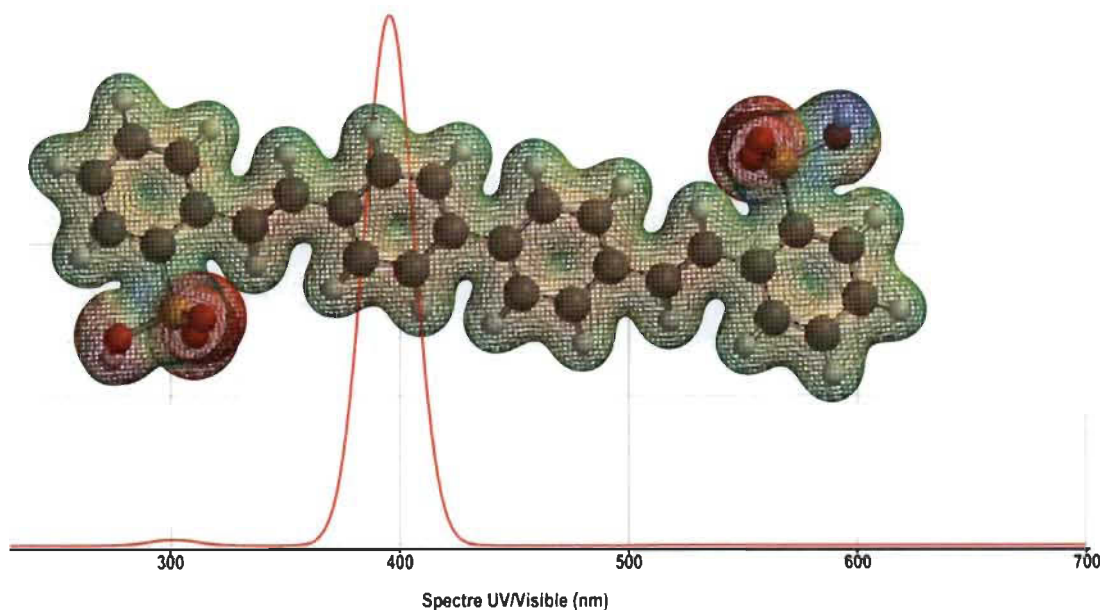


Figure 3.20 Spectre UV-Visible calculé du Tinopal SK. Molécule sous la forme E,E, non chargée.

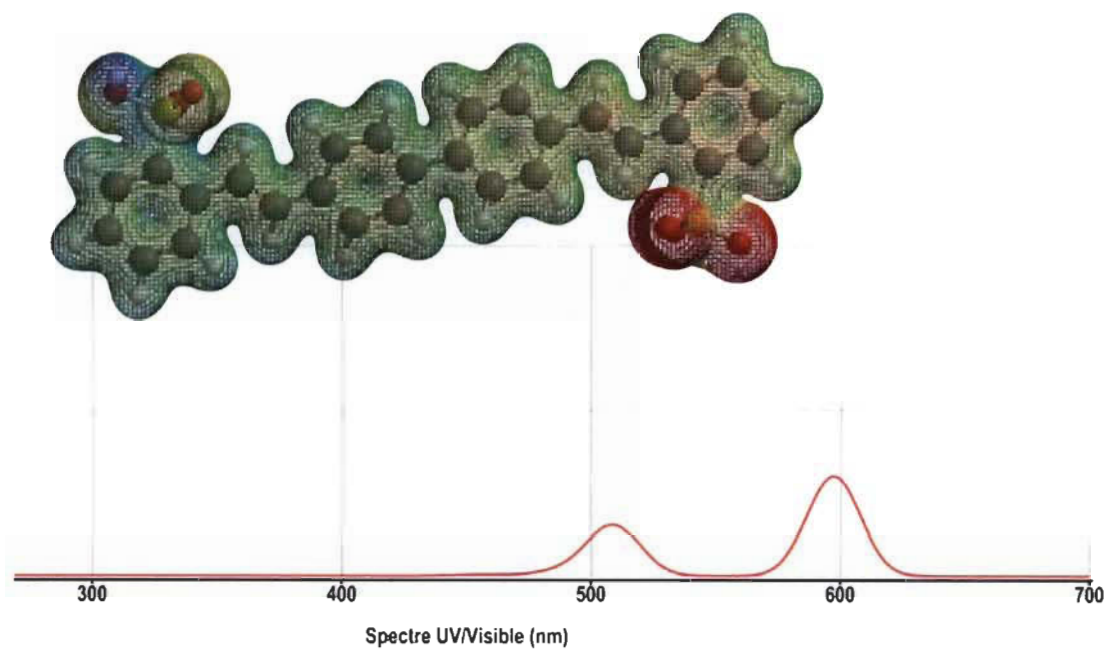


Figure 3.21 Spectre UV-Visible calculé du Tinopal SK. Molécule sous la forme E,E, avec une charge de -1.

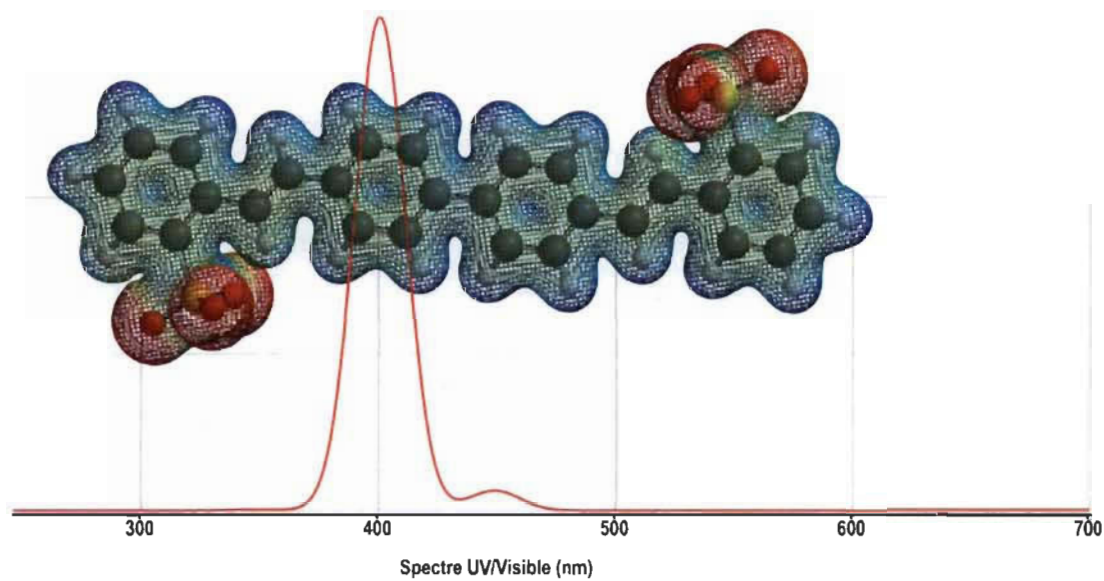


Figure 3.22 Spectre UV-Visible calculé du Tinopal SK. Molécule sous la forme E,E, avec une charge de -2.

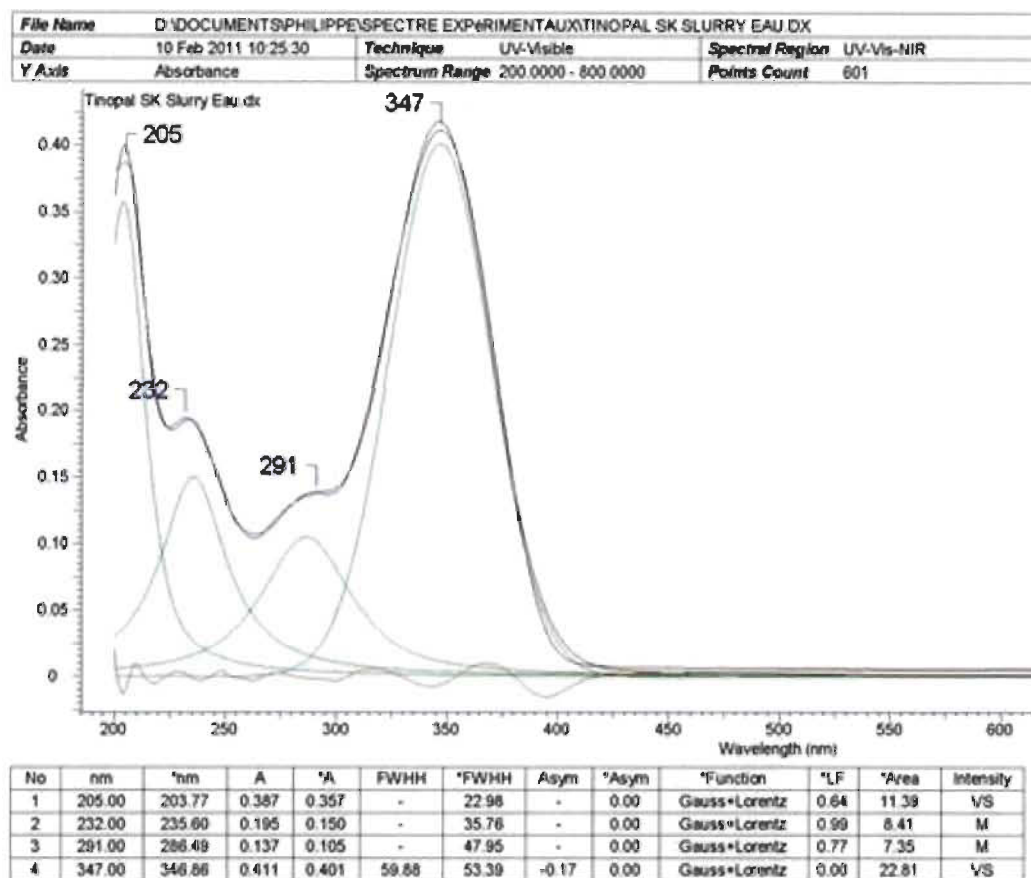


Figure 3.23 Spectre expérimental du Tinopal SK dans l'eau, déconvolué.

Comme la déconvolution du spectre expérimental du Tinopal SK possède une forte bande d'absorption à 346 nm et une moins forte à 286 nm, nous pouvons immédiatement éliminer le Tinopal SK sous sa forme chargée -1 , car le spectre calculé présente une forte bande d'absorption dans les environs de 600 nm et une plus faible dans les environs de 510 nm, ce qui est loin de la réalité expérimentale. Si nous observons le spectre UV-Visible calculé pour la molécule ayant une charge de -1 , celle-ci présente une forte bande d'absorption vers 400 nm et une légère bande à environ 450 nm. Les bandes sont décalées de plus de 100 nm et les intensités de celles-ci sont inversées par rapport à notre spectre expérimental. Il est donc peu probable que ce soit sous cette forme que nous retrouvions nos agents. Si nous regardons du côté de notre spectre UV-Visible calculé pour le Tinopal SK sous sa forme neutre, nous

constatons une forte bande d'absorption vers 395 nm et une bande beaucoup moins intense vers 300 nm. Ce spectre est très similaire à ce que l'on retrouve expérimentalement. Nous voyons un décalage de près de 50 nm pour la bande à 346 nm et un décalage d'environ 15 nm pour la bande à 286 nm. Ces écarts sont raisonnables et nous en concluons que nos agents fluorescents, lorsque placés en solution aqueuse, restent sous la forme neutre.

3.6.2 Énergies des transitions et forces de l'oscillateur des transitions

Après avoir fait les calculs d'énergies de nos agents fluorescents sous leur forme neutre, pour chacun des agents, nous avons répertorié les transitions responsables des bandes d'absorption du spectre UV-Visible. Il s'agissait des bandes qui avaient une force de l'oscillateur élevée. Nous avons placé dans le Tableau 3.15, les valeurs des longueurs d'onde théoriques et expérimentales aux maximums d'absorption et la force de l'oscillateur de chaque transition. Nous avons par la suite calculé le pourcentage d'écart entre les longueurs d'absorption théorique et expérimentale pour nos molécules. Ces valeurs sont aussi dans le Tableau 3.15. Le spectre expérimental de l'agent fluorescent UQTR-002 n'était malheureusement pas disponible. Ensuite, nous avons placé sur un graphique en abscisse les valeurs pour les longueurs expérimentales d'absorption de chaque agent fluorescent en fonction des longueurs d'onde théoriques calculées, dans le but d'effectuer une corrélation. Nous pouvons voir le résultat de cette corrélation sur la Figure 3.24.

Nous pouvons voir, de par les pourcentages d'écarts, que les valeurs pour les longueurs d'onde théoriques sont très près de celles expérimentales. Nous retrouvons un maximum d'écart de 14,22 %, ce qui est relativement bon. Sur les 16 pourcentages d'écart, seulement deux sont supérieurs à 10 %. La moyenne des pourcentages d'écart est de 3,24 %, une valeur très respectable. Si nous regardons la courbe de tendance entre les valeurs théoriques et expérimentales, nous trouvons un coefficient de corrélation de 0,8864, ce qui est assez bien. Cela nous indique que nos longueurs d'onde calculées pour les transitions électroniques dans les molécules d'agents fluorescents se rapprochent considérablement des longueurs d'onde retrouvées expérimentalement.

Tableau 3.15
Résultats pour les transitions électroniques calculées

Molécule	Transition	λ_{exp} (nm)	$\lambda_{\text{calc.}}$ (nm)	Écart (%)	Force de l'oscillateur f
UQTR-001	HOMO-LUMO	351	362	3,13	1,3482
	HOMO-LUMO(+5)	277	276	-0,36	0,2433
	HOMO(-14)-LUMO	239	256	7,11	0,3682
UQTR-002	HOMO-LUMO	-	352	-	1,5803
	HOMO-LUMO(+3)	-	270	-	0,1782
	HOMO(-3)-LUMO(+3)	-	241	-	0,3876
UQTR-004	HOMO-LUMO	350	363	3,71	1,3564
	HOMO-LUMO(+5)	277	285	2,89	0,1052
	HOMO(-3)-LUMO(+1)	239	263	10,04	0,6619
UQTR-005	HOMO-LUMO	350	352	0,57	1,2471
	HOMO-LUMO(+4)	277	292	5,42	0,0881
	HOMO(-9)-LUMO(+1)	239	255	6,69	0,4813
UQTR-010	HOMO-LUMO	350	314	-10,29	1,0249
	HOMO-LUMO(+2)	277	270	-2,53	0,1300
	HOMO(-8)-LUMO(+3)	239	239	0,00	0,3409
FWA-21	HOMO-LUMO	347	334	-3,75	1,2575
	HOMO-LUMO(+2)	286	289	1,05	0,4062
	HOMO(-1)-(LUMO(+1)	236	269	13,98	0,3327
	HOMO(-1)-(LUMO(+3)	204	233	14,22	0,2639

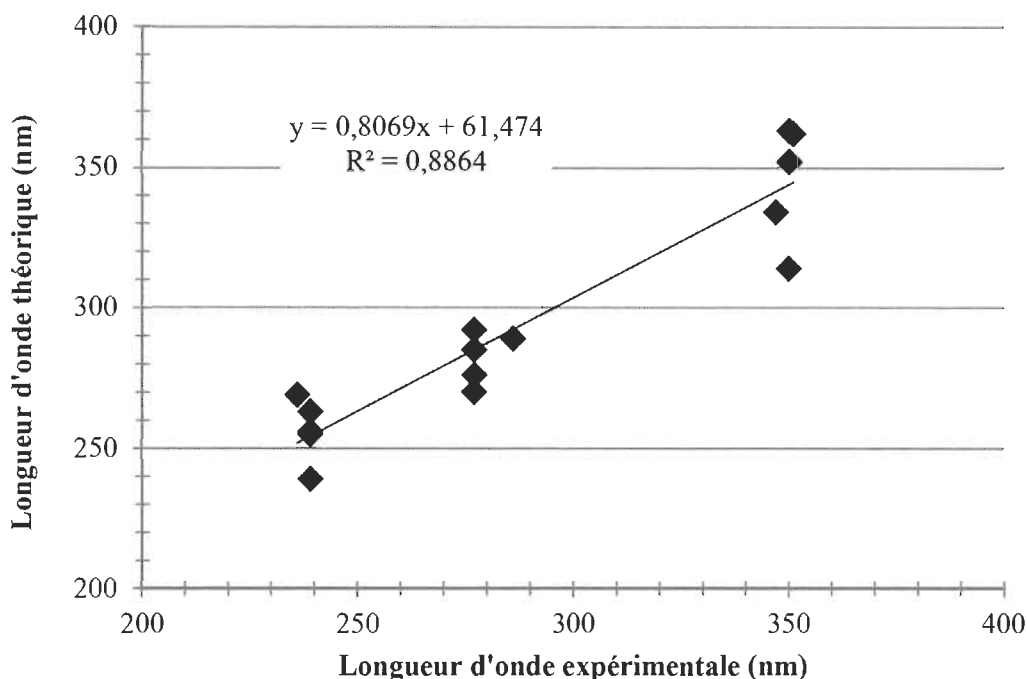


Figure 3.24 Corrélation entre les longueurs d'onde expérimentales aux maximums d'absorption en fonction de celles théoriques, pour les agents fluorescents.

Étant satisfaits de la bonne corrélation entre les valeurs des longueurs d'onde théoriques et expérimentales, nous pouvons poursuivre notre étude et corréler l'efficacité des agents fluorescents à inhiber le photojaunissement de la lignine avec la force de l'oscillateur de la première transition électronique, soit la transition HOMO-LUMO, pour chacun des agents fluorescents. Nous avons placé dans le Tableau 3.16 la valeur d'efficacité de chaque agent fluorescent. Cette valeur d'efficacité est le coefficient k , après une irradiation infinie d'une feuille mince enduite de l'agent fluorescent. Plus la valeur du k_{∞} est faible, plus efficace est l'agent fluorescent à inhiber la réversion de blancheur de la feuille. Nous avons ensuite construit un graphique à double ordonnée, afin de comparer la tendance de l'efficacité et de la force de l'oscillateur de la première transition des agents fluorescents. Ce graphique est présenté sur la Figure 3.25. Dans le Tableau 3.17, dans une première colonne nous avons classé les agents fluorescents du plus efficace au moins efficace. Le plus efficace étant en 1^{ère} position et le moins efficace en 5^e position. Dans une seconde colonne, nous avons classé

les agents fluorescents en fonction de l'intensité de leur transition HOMO-LUMO, de la plus intense à la moins intense. La plus intense est en 1^{ère} position et la moins intense en 5^e position.

Tableau 3.16
Efficacité expérimentale des agents fluorescents modélisés

Agent fluorescent	Efficacité après un temps de réversion infini ($k_r, m^2 kg^{-1}$)
UQTR-001	22,6
UQTR-002	26,5
UQTR-004	35,2
UQTR-005	34,4
UQTR-010	36,7

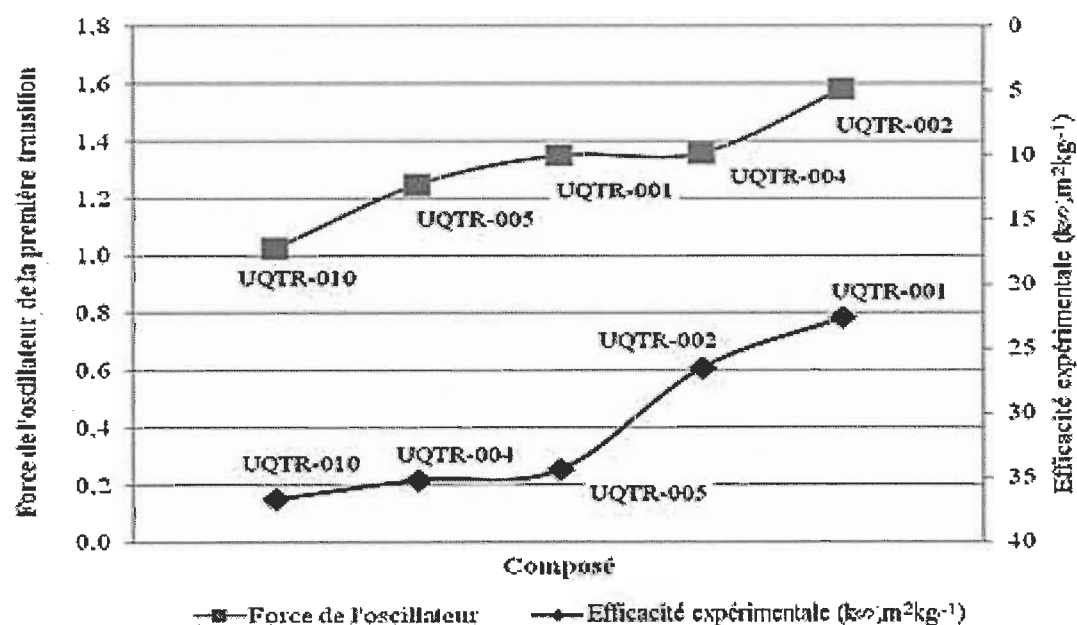


Figure 3.25 Comparaison entre l'efficacité expérimentale et la force de l'oscillateur calculée des agents fluorescents étudiés pour la transition HOMO-LUMO.

Tableau 3.17

Classement des agents fluorescents en fonction de leur efficacité et en fonction de leur force de l'oscillateur, de la transition la plus intense à la moins intense

Agent fluorescent	Position en fonction de l'efficacité	Position en fonction de la force de l'oscillateur (force décroissante)
UQTR-001	1 ^{ère}	3 ^e
UQTR-002	2 ^e	1 ^{ère}
UQTR-004	4 ^e	2 ^e
UQTR-005	3 ^e	4 ^e
UQTR-010	5 ^e	5 ^e

Si nous regardons la figure ci-dessus ainsi que la table, aucune corrélation n'est apparente entre l'efficacité de l'agent et la force de l'oscillateur de sa transition HOMO-LUMO. En effet les données sont assez aléatoires. UQTR-001 est l'agent qui se place en 1^{ère} position pour son efficacité, mais sa force de l'oscillateur le place en 3^e position. UQTR-002 est le second agent fluorescent le plus efficace et sa force de l'oscillateur le place en 1^{ère} position. En 3^e position pour l'efficacité, nous avons UQTR-005, qui a une intensité de transition le plaçant au 4^e rang. UQTR-004 se place en 4^e position face à son efficacité, mais en 2^e position face à l'intensité de sa transition. Pour terminer, UQTR-010 est le seul qui semble avoir une logique des résultats. Il est en dernière position tant pour son efficacité que pour la force de son oscillateur. Ainsi, comme nous pouvons le constater facilement, la force de l'oscillateur de la première transition électronique dans les agents fluorescents, soit la transition HOMO-LUMO, ne semble être aucunement la clé dans l'efficacité des agents fluorescents. Aucune règle ne peut être tirée suite au classement des agents en fonction de leur efficacité et de l'intensité de leur transition électronique. Les positionnements sont beaucoup trop aléatoires. De plus, en traçant la courbe de tendance, que nous pouvons voir sur la Figure 3.26, entre la force de l'oscillateur de la première transition électronique des agents fluorescents et leur efficacité à inhiber le photojaunissement de la lignine, nous constatons une corrélation vraiment très médiocre, avec un coefficient de corrélation de 0,4095.

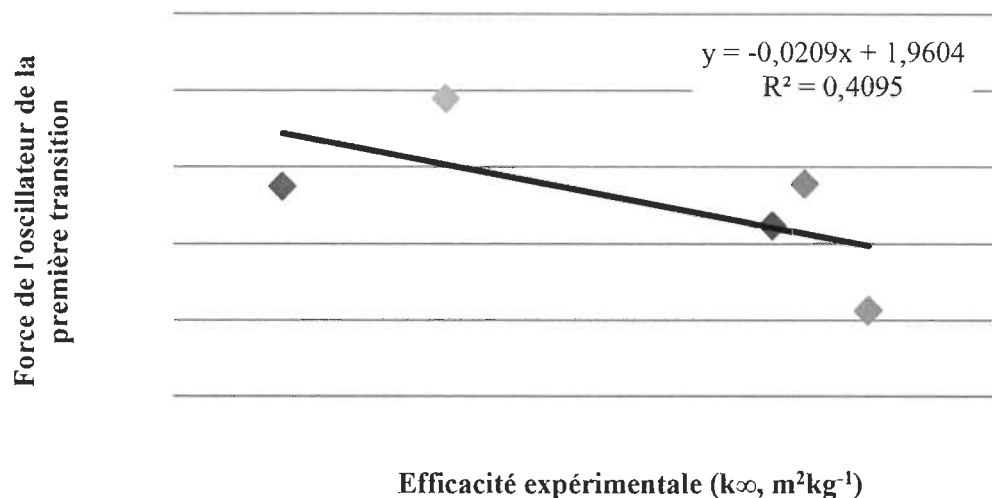


Figure 3.26 Corrélation entre l'efficacité expérimentale (k_{∞}) et la force de l'oscillateur de la première transition électronique HOMO-LUMO dans les agents fluorescents.

Cependant, nous ne nous décourageons pas et lançons un regard du côté de la seconde transition électronique ayant lieu dans chacun des agents fluorescents. La première transition dans les agents fluorescents, soit la HOMO-LUMO, s'effectue au niveau du centre stilbène. Pour ce qui est de la seconde transition, soit la HOMO-LUMO+X, elle se situe beaucoup plus au niveau des cycles triazines et des substituants, comme nous pouvons le voir sur les figures placées à l'Annexe C. En plaçant sur un graphique les valeurs d'efficacité des agents fluorescents et les valeurs de leur force de l'oscillateur de leur seconde transition, il semble y avoir une corrélation assez bonne. Nous pouvons voir cette relation sur les Figures 3.27 et 3.28.

La corrélation entre la force de l'oscillateur de la seconde transition et l'efficacité des agents fluorescents est assez bonne. En traçant la courbe de tendance, nous obtenons un coefficient de corrélation de 0,8551, ce qui est satisfaisant.

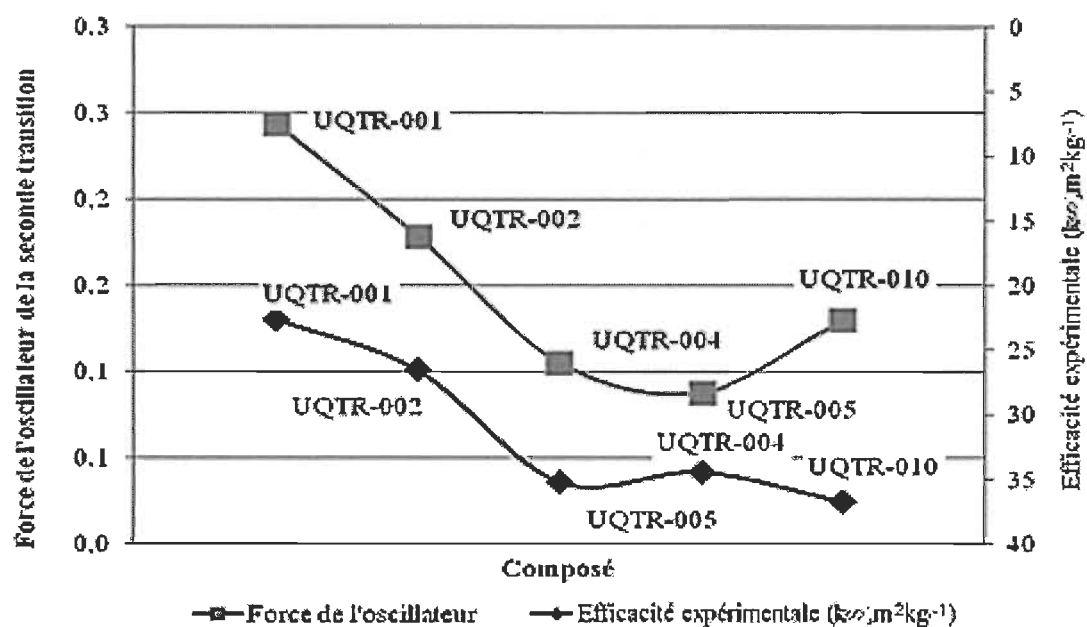


Figure 3.27 Comparaison entre l'efficacité expérimentale et la force de l'oscillateur calculée des agents fluorescents étudiés pour la transition HOMO-LUMO+X.

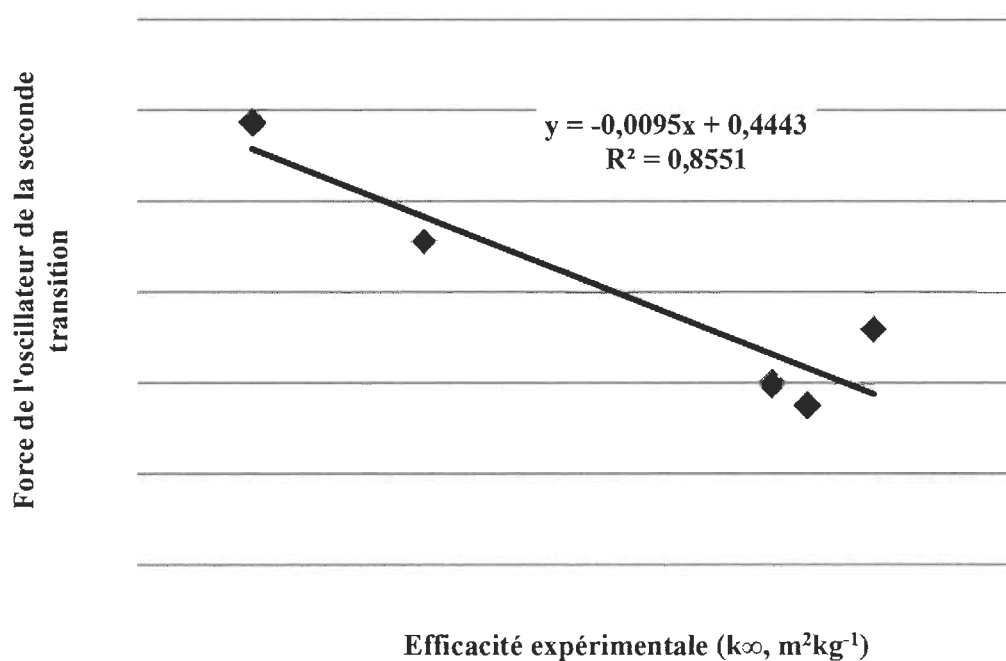


Figure 3.28 Corrélation entre l'efficacité expérimentale (k_{∞}) et la force de l'oscillateur de la deuxième transition électronique HOMO-LUMO+X dans les agents fluorescents.

La transition HOMO-LUMO est la plus faible en énergie. Elle est aussi la transition ayant la plus grande force de l'oscillateur. Comme nous l'avons vu dans la théorie, la force de l'oscillateur est directement reliée à la probabilité de transition. Ainsi, la transition HOMO-LUMO est celle ayant le plus de probabilité d'être observée dans une molécule. Cependant, nous avons vu qu'il n'existait pas de corrélation entre la transition HOMO-LUMO dans une molécule d'agent fluorescent et son efficacité à inhiber le photojaunissement de la lignine. Ce dernier résultat nous démontre que la transition HOMO-LUMO+X, transition qui n'est pas la plus faible en énergie et qui n'est pas celle qui a le plus de probabilité de se produire, semble être reliée à l'efficacité des agents fluorescents. Nous disons bien ici semble, car avec une étude basée sur uniquement 5 données, l'interprétation des résultats doit se faire avec prudence.

Pour le moment, à la lumière de ces résultats, nous ne pouvons qu'émettre des hypothèses, qui devront être vérifiées dans une étude future. En voici quelques-unes :

- A. La seconde transition électronique s'opérant dans les molécules d'agents fluorescents s'effectue à une certaine longueur d'onde, près de 250 nm. Il se peut qu'une molécule clé dans la lignine absorbe à cette longueur d'onde. Par molécule clé nous entendons molécule qui, en présence de rayonnement ultraviolet, subira une photodégradation pour mener à une coloration jaune. Ainsi, l'agent fluorescent absorbant dans cette région entrerait en compétition de façon spécifique avec cette molécule et c'est alors que les forces de l'oscillateur de cette transition deviennent importantes. Plus l'agent fluorescent effectue cette transition avec facilité (force élevée), plus il sera efficace dans sa compétition à absorber les photons.
- B. Il se pourrait que selon les groupements substituants sur les agents fluorescents, ceux-ci permettent un rapprochement plus ou moins prononcé avec certains groupements clés dans la lignine. Un groupement clé, appelons-le M, est frappé par un photon, qu'il absorbe pour passer à un état excité, appelons-le M*. Si l'orbitale HOMO, appelons-la Q, et l'orbitale LUMO+X, appelons-la Q*, de la molécule d'agent fluorescent est suffisamment près du groupement excité, M*, pour qu'il y ait

recouvrement, il y aura transfert d'électron de sorte que M^* transfère son électron dans l'orbitale LUMO+X (Q^*) de l'agent fluorescent. Simultanément, l'agent fluorescent transfère un électron de son orbitale HOMO (Q) à l'orbitale HOMO (M) du groupement clé. De cette façon, le groupement clé, qui était à l'état excité, est maintenant de retour à l'état fondamental et c'est maintenant l'agent fluorescent qui se retrouve à l'état excité. Ce principe s'appelle le transfert d'électron selon le mécanisme de Dexter [76].

Il serait donc intéressant dans une étude future d'étudier ces deux théories afin de les confirmer ou de les infirmer. D'une part, pour la théorie A, il serait bon d'observer s'il n'y a pas un groupement dans la lignine réputée pour absorber vers les 250 nm et si oui, s'il est un des principaux responsables de la réversion de blancheur d'une feuille faite de pâte à haut rendement. D'autre part, pour la théorie B, il faudrait vérifier par modélisation moléculaire si, en plaçant le modèle simplifié de lignine en présence d'un nombre adéquat de molécules d'agents fluorescents, il n'y a pas un recouvrement de l'orbitale HOMO-LUMO+X des agents fluorescents avec les orbitales moléculaires des groupements clés dans la lignine. Par nombre adéquat, nous entendons un nombre représentatif de l'environnement expérimental.

CHAPITRE IV

CONCLUSIONS

Le but premier de ce projet était de trouver un lien entre l'efficacité des agents fluorescents à inhiber la réversion de blancheur de pâte à haute teneur en lignine et certaines propriétés facilement quantifiables. Cette corrélation nous permettrait de faire une sélection préliminaire des agents fluorescents les plus efficaces, plutôt que de procéder à une longue analyse par essais et erreurs. Le plus important cependant reste qu'une telle corrélation nous permettrait de mieux comprendre le phénomène caché derrière cette efficacité. Pour pouvoir améliorer l'efficacité, nous devons savoir ce qui cause cette efficacité, tel était notre objectif.

Dans un premier temps, nous avons effectué une étude d'efficacité de certains agents fluorescents à inhiber le photojaunissement de la lignine (section 3.1). Les résultats nous ont servi dans des études subséquentes. Cependant, suite à cette étude nous avons pu conclure que l'agent fluorescent UQTR-010 est incontestablement l'agent le plus efficace contre la réversion de blancheur de pâtes thermomécaniques non blanchies. Il est efficace autant à court terme qu'à moyen, long et très long terme. Les autres agents fluorescents sont d'efficacité assez médiocre.

Les deux études suivantes ont été nécessaires afin de nous assurer que les agents fluorescents, en solutions aqueuses ou déposés sur feuilles minces, ne se dégradent pas sous la lumière du laboratoire (section 3.2 et 3.3). Les résultats étaient rassurants et nous ont permis de conclure que seuls les rayons du soleil affectaient nos agents fluorescents, autant sur matrice solide qu'en solution aqueuse. Aucune précaution supplémentaire particulière lors des

manipulations d'échantillons n'est nécessaire, à condition d'être dans un laboratoire exempt de fenêtre donnant sur l'extérieur. Aussi, nous avons pu constater que, sur les feuilles minces, la modification dans la réflectance de l'échantillon dans la région de 420 nm est attribuable uniquement à la formation de chromophores et n'est pas altérée par la dégradation de l'agent fluorescent (section 3.3).

Nous avons l'espoir de pouvoir faire un lien entre l'efficacité des agents fluorescents et certaines de leurs propriétés physico-chimiques, comme le pourcentage d'isomère *trans* en solution aqueuse, la durée de vie de fluorescence et le temps de demi-vie de la molécule (section 3.4). Cependant, il n'en est rien de tel. Les corrélations sont tout à fait aléatoires et non significatives. Nous retrouvons une corrélation de 0,5958 entre l'efficacité et le pourcentage d'isomère *trans* dans la solution, une corrélation de 0,6747 entre l'efficacité et le temps de vie de fluorescence de la molécule et une corrélation de 0,4783 entre l'efficacité et le temps de demi-vie de la molécule. Cependant, suite à cette étude de corrélation, nous sommes en mesure de dire que l'efficacité ne semble pas être dictée par aucune de ces propriétés de la molécule. Nous devons donc rechercher un lien ailleurs.

Nous avons donc décidé de tourner nos efforts vers la modélisation moléculaire et toutes les portes que celle-ci nous ouvre. Nous avons décidé de calculer la force de l'oscillateur de différentes transitions électroniques se produisant dans les molécules et de corrélérer ces forces avec l'efficacité des agents. Tout d'abord, nous avons dû trouver la méthode de modélisation moléculaire avec les jeux de bases appropriés. À la section 3.5, nous avons sélectionné un protocole de modélisation moléculaire nous donnant une corrélation entre les longueurs d'onde expérimentales au maximum d'absorption de molécules complexes et les longueurs d'onde théoriques de 0,9091, ce qui est très satisfaisant.

Nous avons donc modélisé nos agents fluorescents selon ce protocole et déterminé l'angle dièdre que le centre stilbène des molécules doit avoir. Nous avons par la suite déterminé si les agents fluorescents en solution aqueuse se retrouvent sous forme neutre ou anionique (section 3.6.1). Nous en concluons que nos agents fluorescents sont sous forme neutre lorsqu'ils sont placés dans l'eau.

Les longueurs d'onde des transitions électroniques se produisant dans les molécules, ainsi que la force de l'oscillateur de ces transitions, sont ensuite calculées (section 3.6.2). La corrélation entre l'efficacité des agents fluorescents et la force de l'oscillateur de la première transition électronique s'effectuant dans les molécules (HOMO-LUMO) donne un résultat décevant. Une courbe de corrélation faite entre la force de l'oscillateur de cette transition dans chaque molécule d'agent fluorescent et l'efficacité de l'agent nous donne un coefficient de corrélation entre ces deux paramètres de 0,4095. Une telle valeur pour un coefficient nous informe qu'en fait, aucune corrélation n'existe.

Cependant, en effectuant la corrélation entre l'efficacité des agents et la force de l'oscillateur de leur seconde transition (HOMO-LUMO+X) et en traçant la courbe de corrélation, nous trouvons un coefficient de 0,8551, ce qui est prometteur. Nous devons pour le futur, reproduire le même type d'étude, avec beaucoup plus d'agents fluorescents afin de voir si cette corrélation tient toujours. Aussi, il serait intéressant d'étudier les deux théories émises afin de les confirmer ou de les informer. Soit dans un premier temps, d'observer s'il n'y a pas un groupement dans la lignine réputé pour absorber vers les 250 nm et s'il est un des principaux responsables de la réversion de blancheur de la lignine. Dans un second temps, vérifier par modélisation moléculaire si, en plaçant le modèle simplifié de lignine en présence d'un nombre adéquat de molécules d'agents fluorescents, s'il n'y a pas un recouvrement de l'orbitale HOMO-LUMO+X des agents fluorescents avec les orbitales moléculaires des groupements clés dans la lignine.

ANNEXE A

ANGLE DIÈDRE

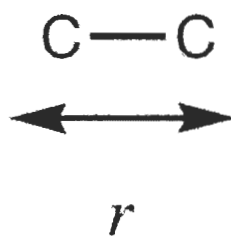


Figure A.1 Élongation de liaisons C-C.

$$E_{\text{str}} = \frac{1}{2} k_r (r - r_0)^2 \quad \text{Équation A.1}$$

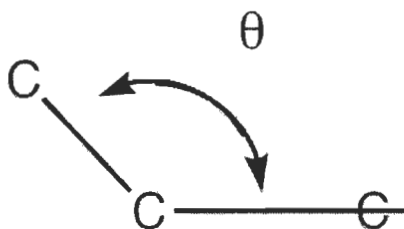
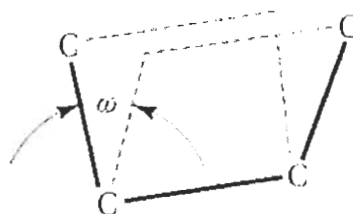


Figure A.2 Flexion de l'angle de la liaison C-C-C.

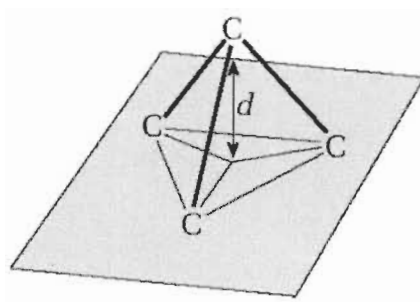
$$E_{\text{bnd}} = \frac{1}{2} k_{\theta} (\theta - \theta_0)^2$$

Équation A.2

**Figure A.3** Torsion de l'angle C-C-C.

$$E_{\text{tor}} = \frac{1}{2} k_{\omega} [1 - \cos(j\omega)]$$

Équation A.3

**Figure A.4** Déformation hors plan.

$$E_{\text{oop}} = \frac{1}{2} k_{\delta} d^2$$

Équation A.4

$$E_{\text{vdw}} = \varepsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$

Équation A.5

ANNEXE B

SPECTRES UV-VISIBLE MODÉLISÉS DES AGENTS FLUORESCENTS

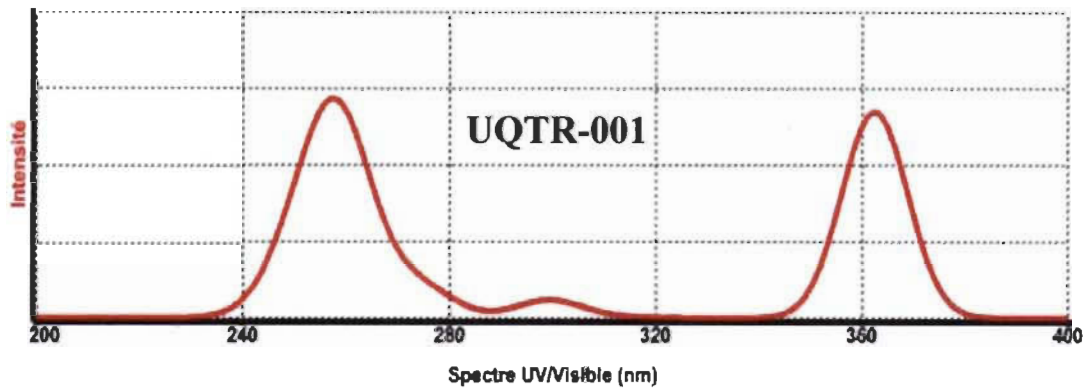


Figure B.1 Spectre UV-Visible théorique de l'agent fluorescent UQTR-001.

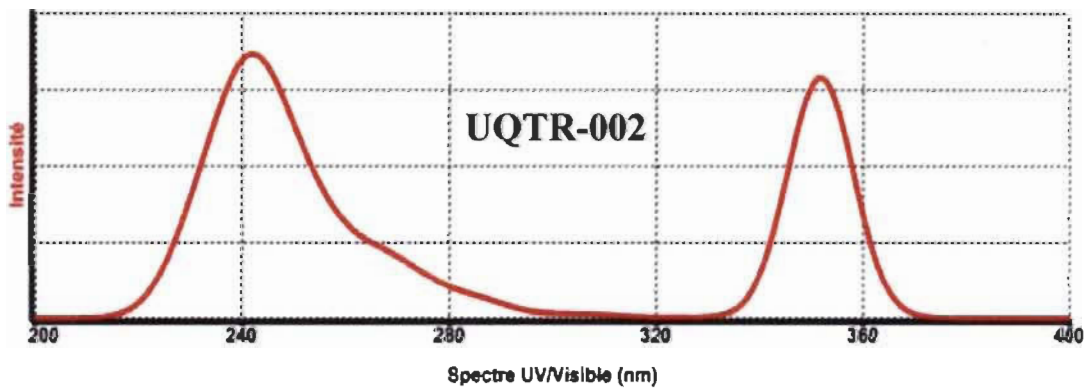


Figure B.2 Spectre UV-Visible théorique de l'agent fluorescent UQTR-002.

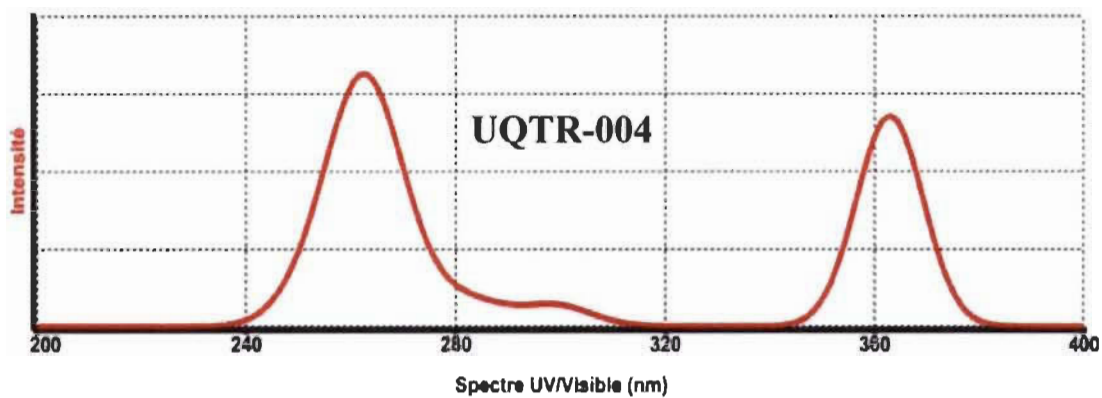


Figure B.3 Spectre UV-Visible théorique de l'agent fluorescent UQTR-004.

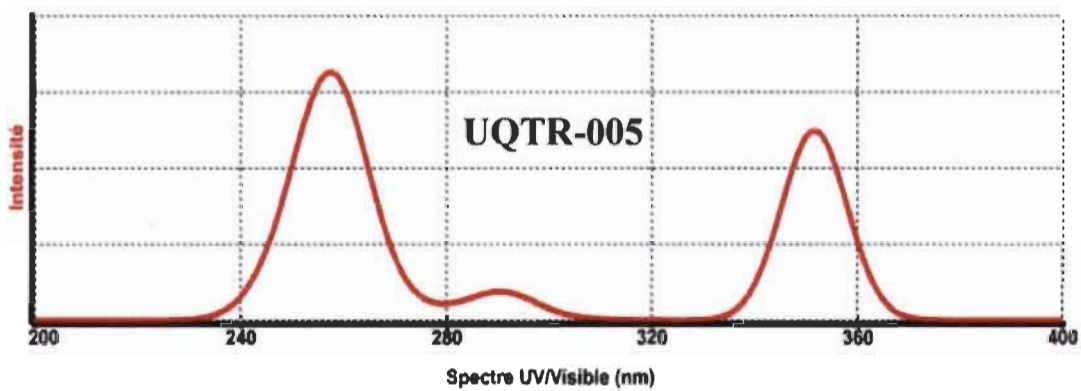


Figure B.4 Spectre UV-Visible théorique de l'agent fluorescent UQTR-005.

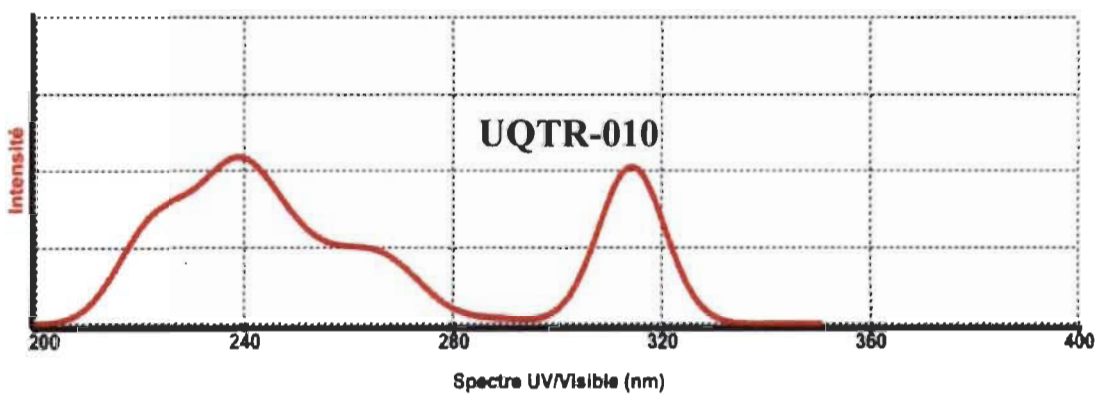


Figure B.5 Spectre UV-Visible théorique de l'agent fluorescent UQTR-010.

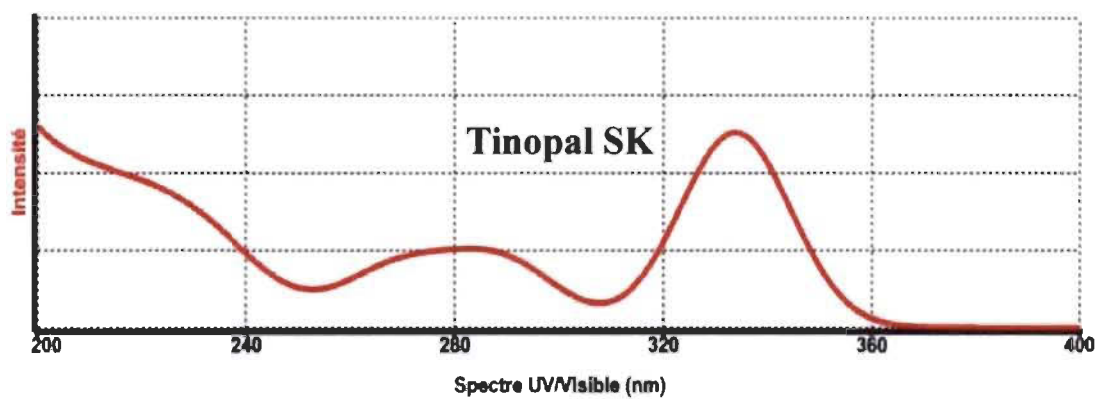


Figure B.6 Spectre UV-Visible théorique de l'agent fluorescent Tinopal SK.

ANNEXE C

ORBITALES MOLÉCULAIRES DES AGENTS FLUORECENTS

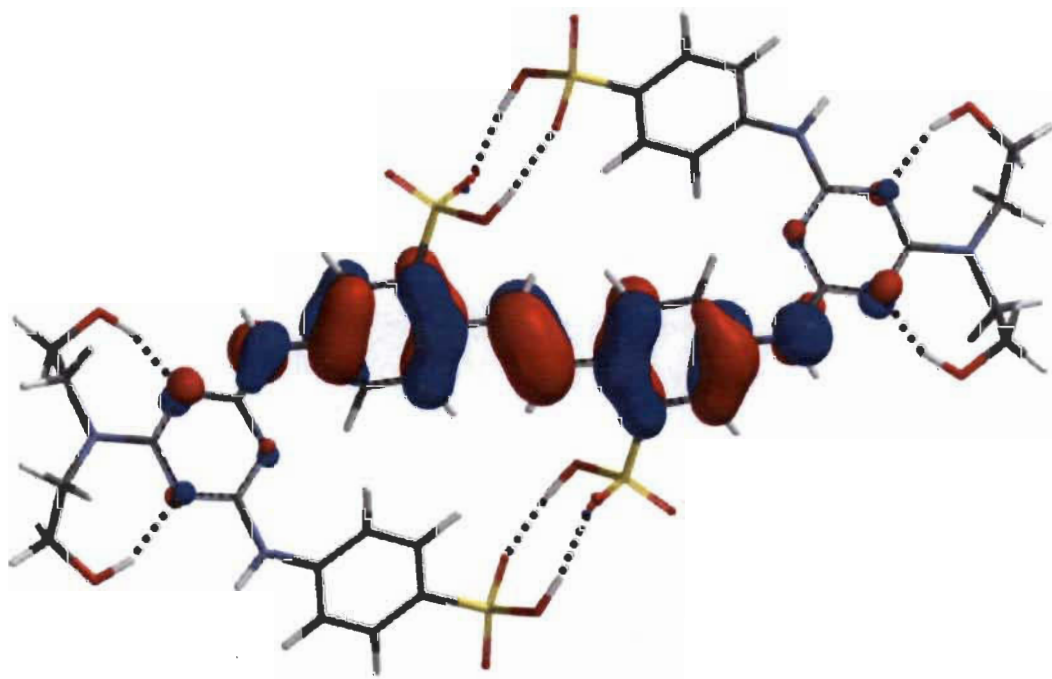


Figure C.1 UQTR-001, Orbitale HOMO.

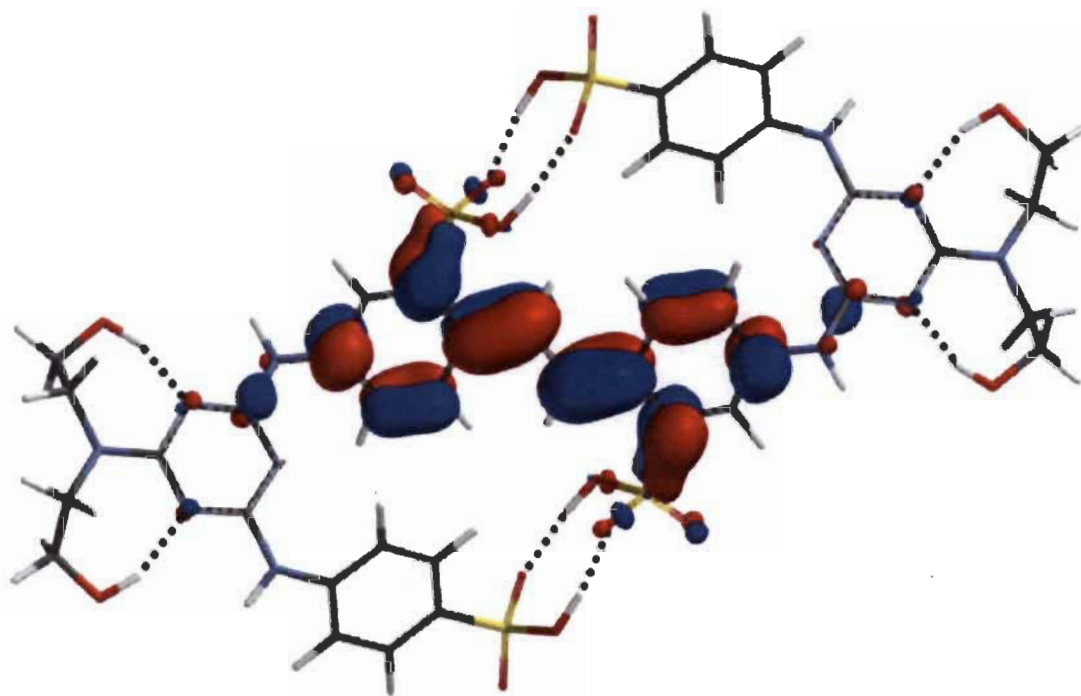


Figure C.2 UQTR-001, orbitale LUMO.

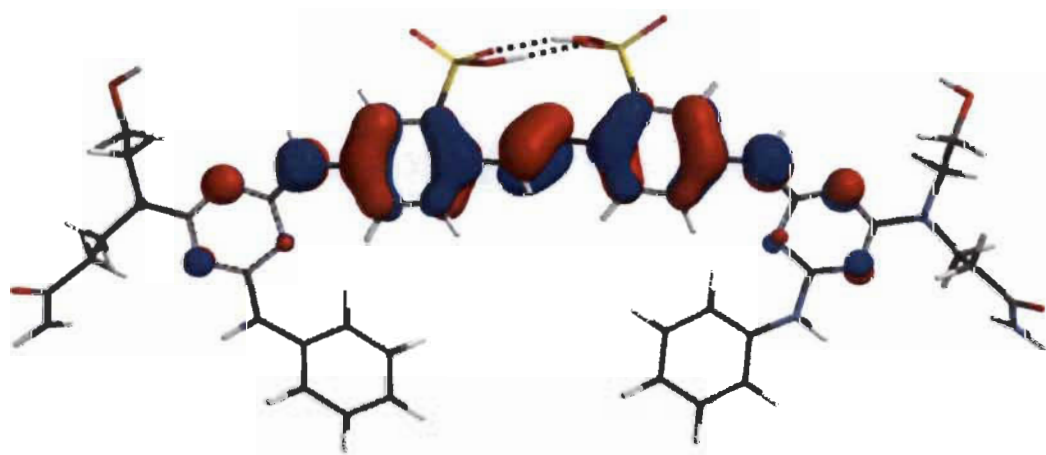


Figure C.3 UQTR-002, orbitale HOMO.

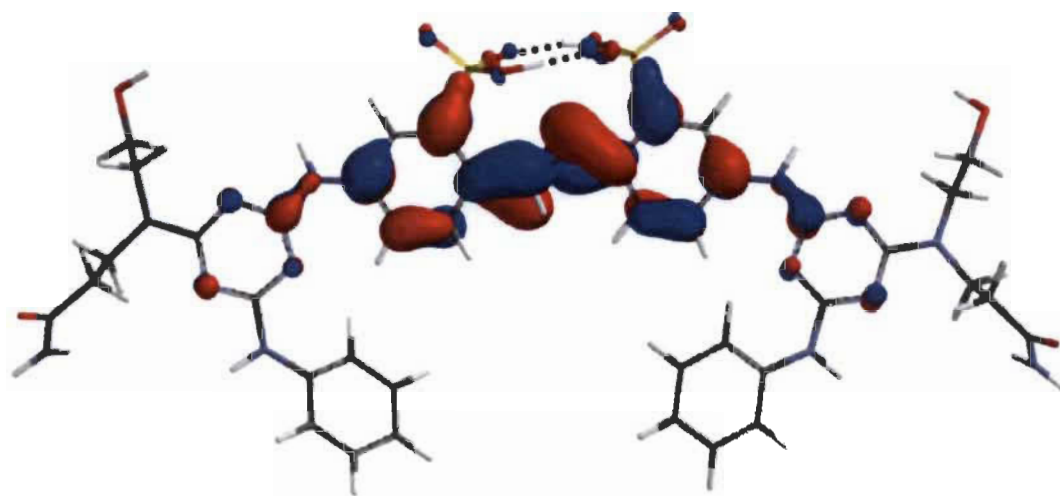


Figure C.4 UQTR-002, orbitale LUMO.

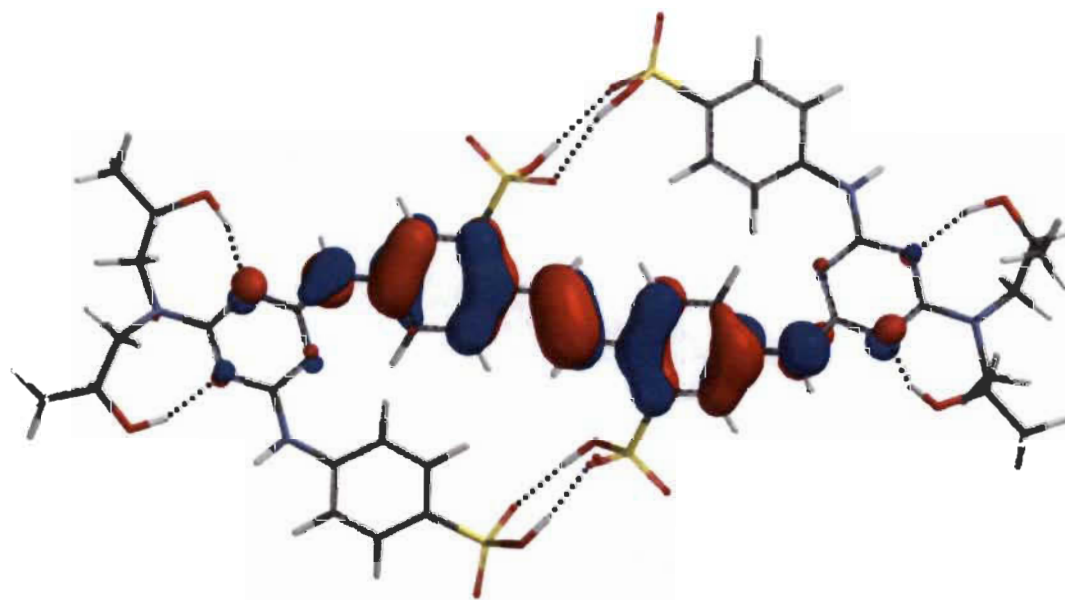


Figure C.5 UQTR-004, orbitale HOMO.

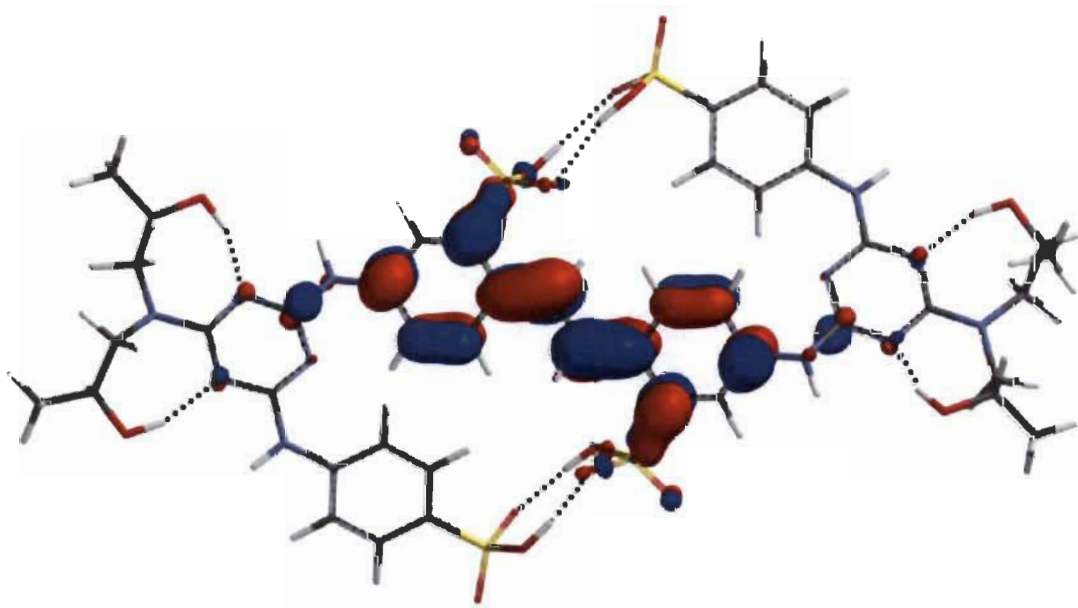


Figure C.6 UQTR-004, orbitale LUMO.

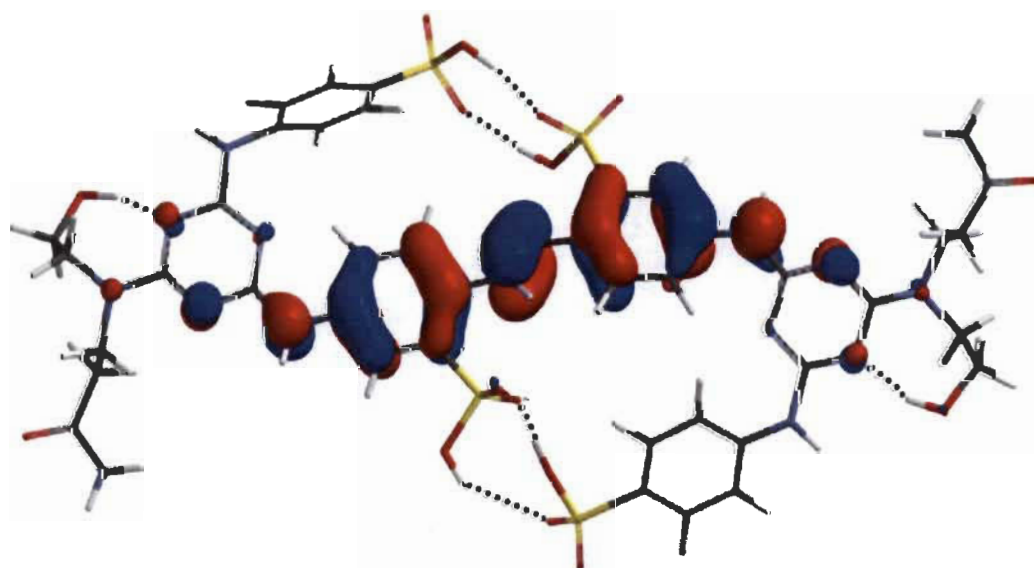


Figure C.7 UQTR-005, orbitale HOMO.

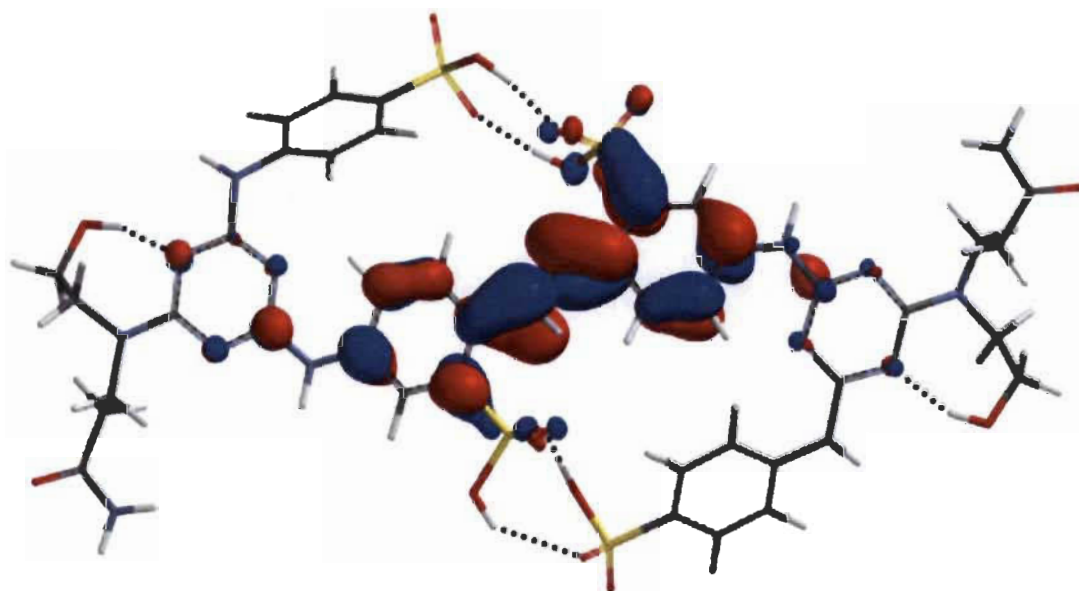


Figure C.8 UQTR-005, orbitale LUMO.

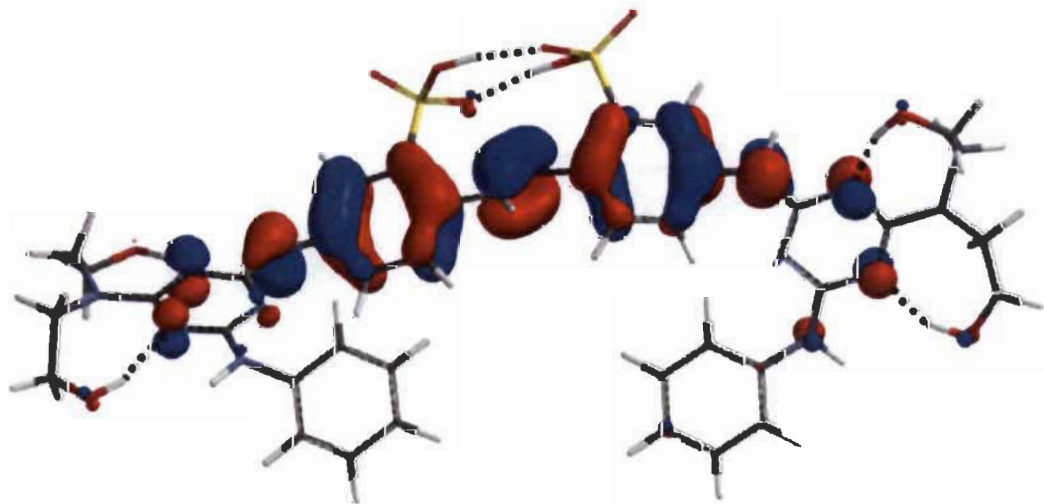


Figure C.9 UQTR-010, orbitale HOMO.

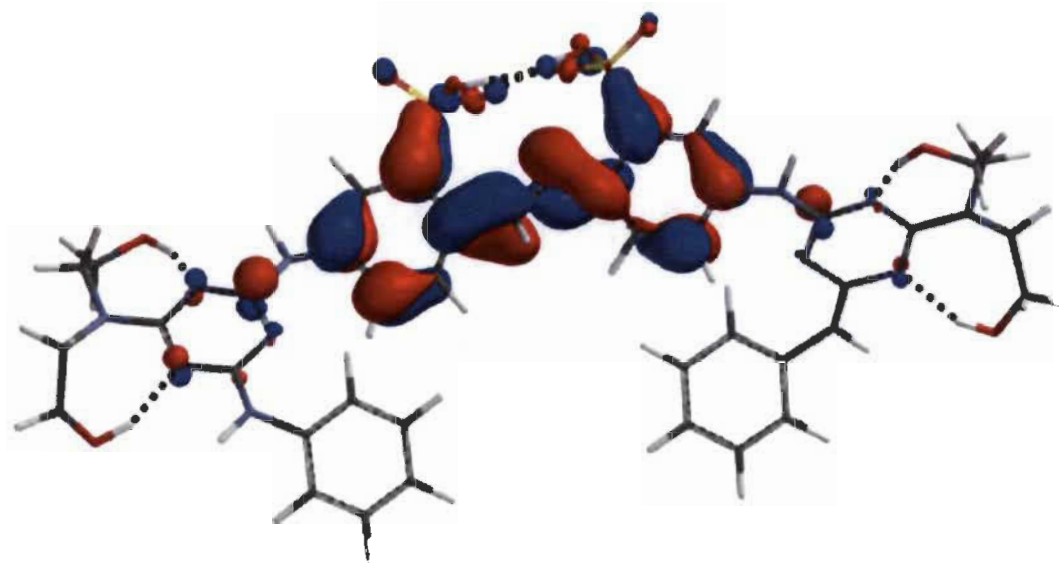


Figure C.10 UQTR-010, orbitale LUMO.

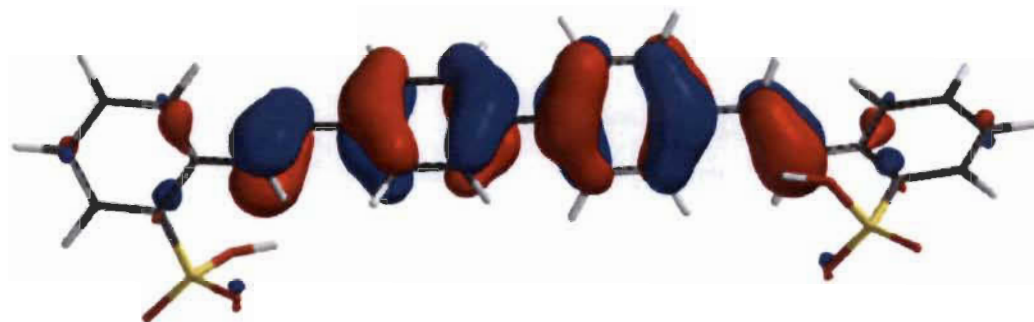


Figure C.11 Tinopal SK, orbitale HOMO.

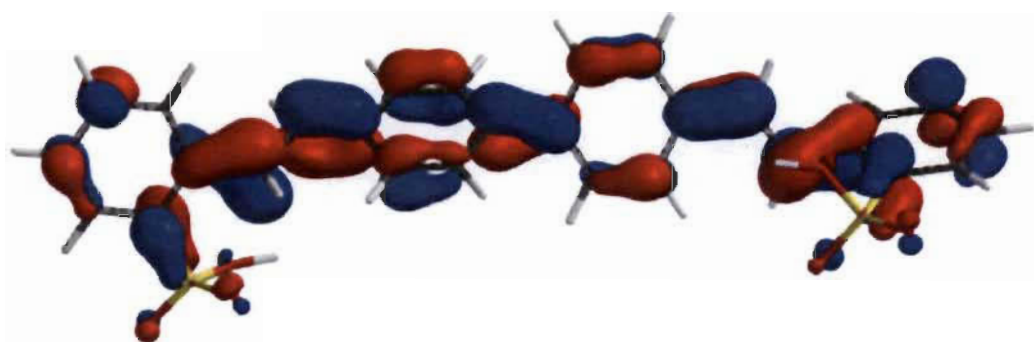


Figure C.12 Tinopal SK, orbitale LUMO.

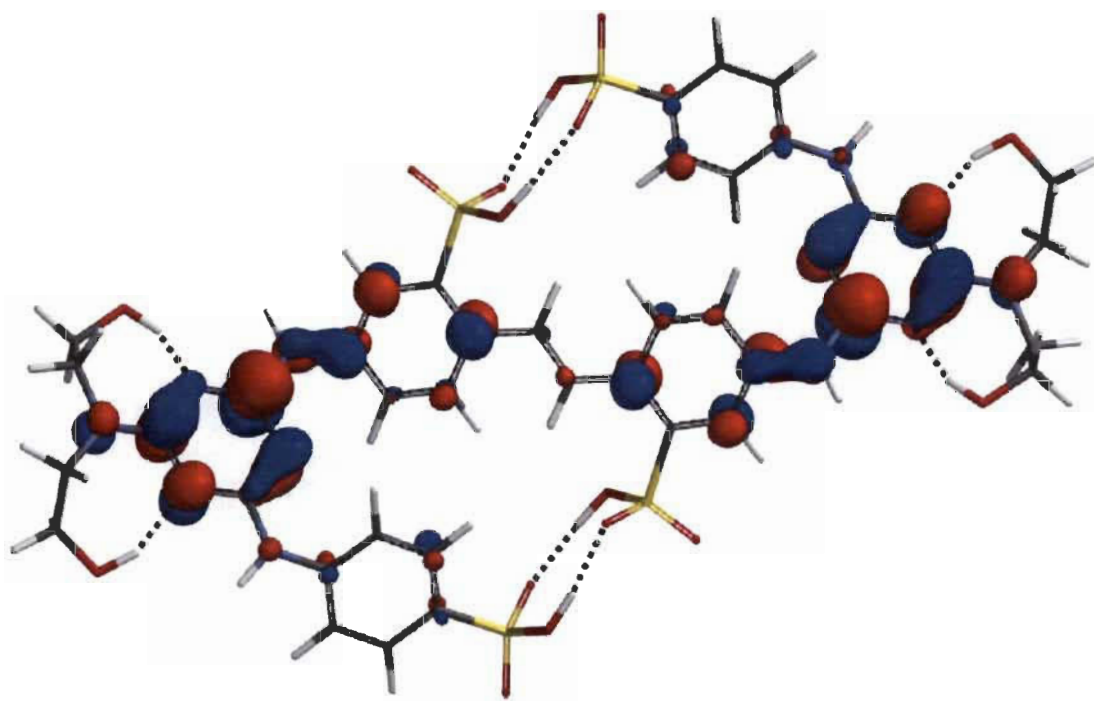


Figure C.13 UQTR-001, orbitale LUMO+5.

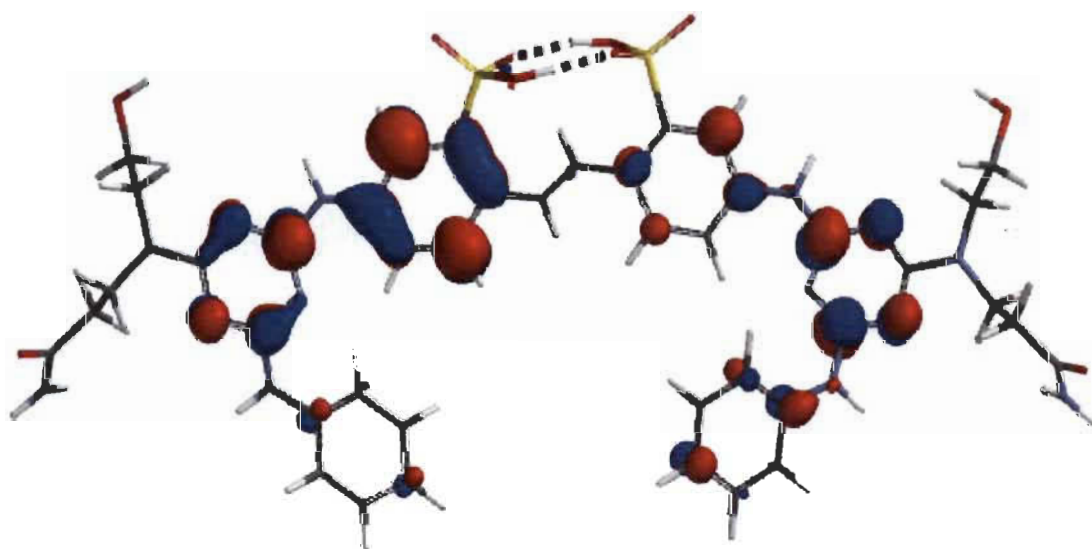


Figure C.14 UQTR-002, orbitale LUMO+3.

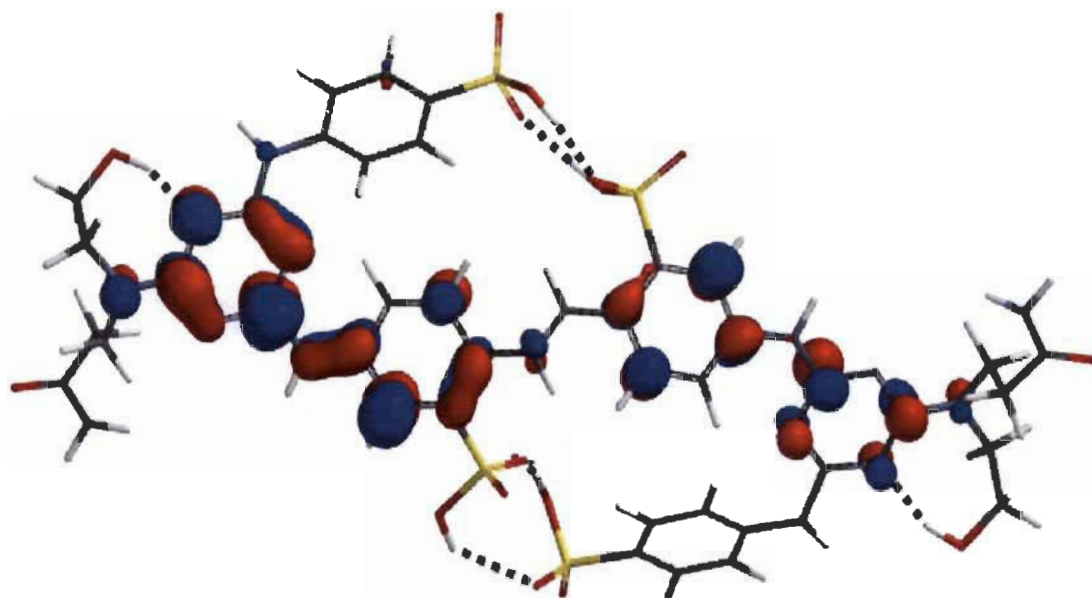


Figure C.15 UQTR-005, orbitale LUMO+4.

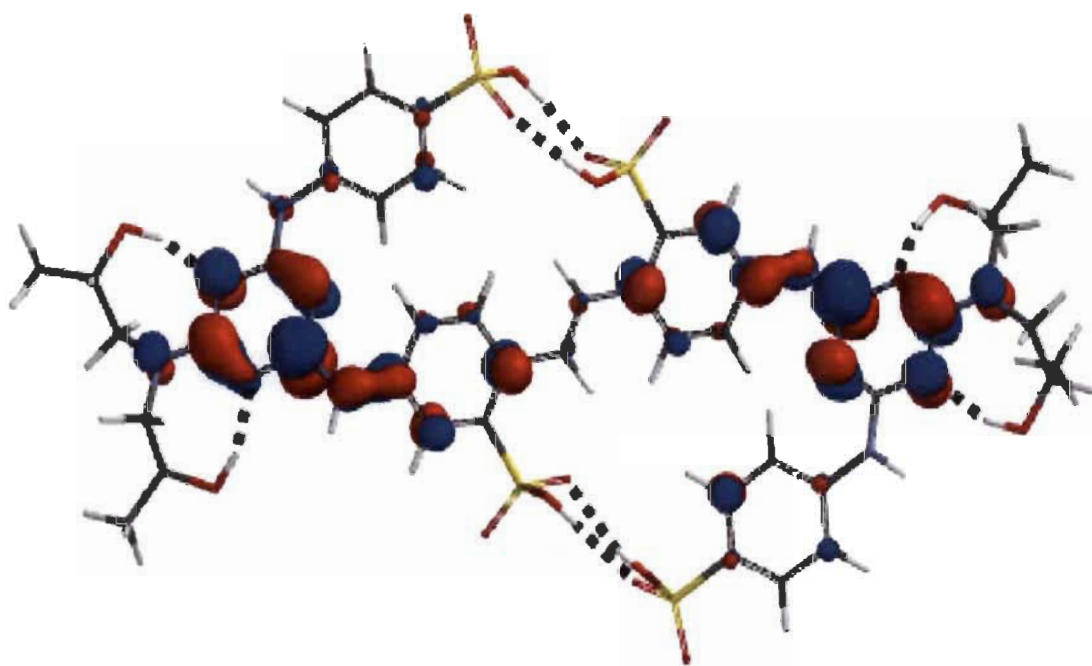


Figure C.16 UQTR-004, orbitale LUMO+5.

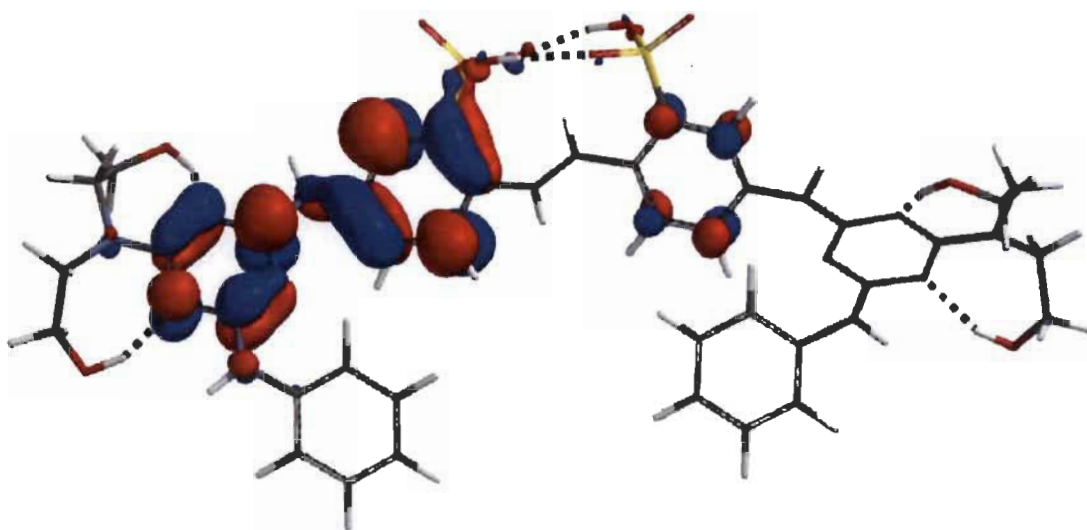


Figure C.17 UQTR-010, orbitale LUMO+2.

ANNEXE D

SPECTRES EXPÉRIMENTAUX DES AGENTS FLUORESCENTS

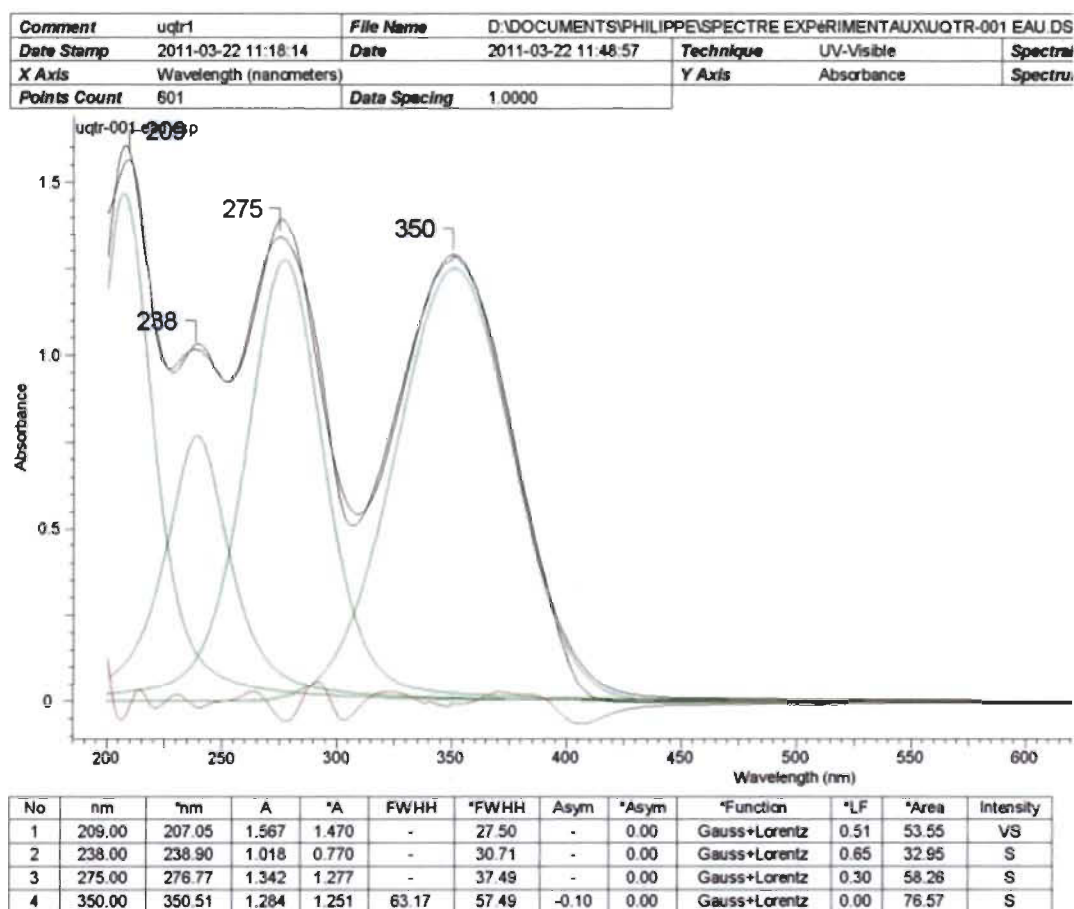


Figure D.1 Spectre expérimental d'UQTR-001 dans l'eau, spectre déconvolué.

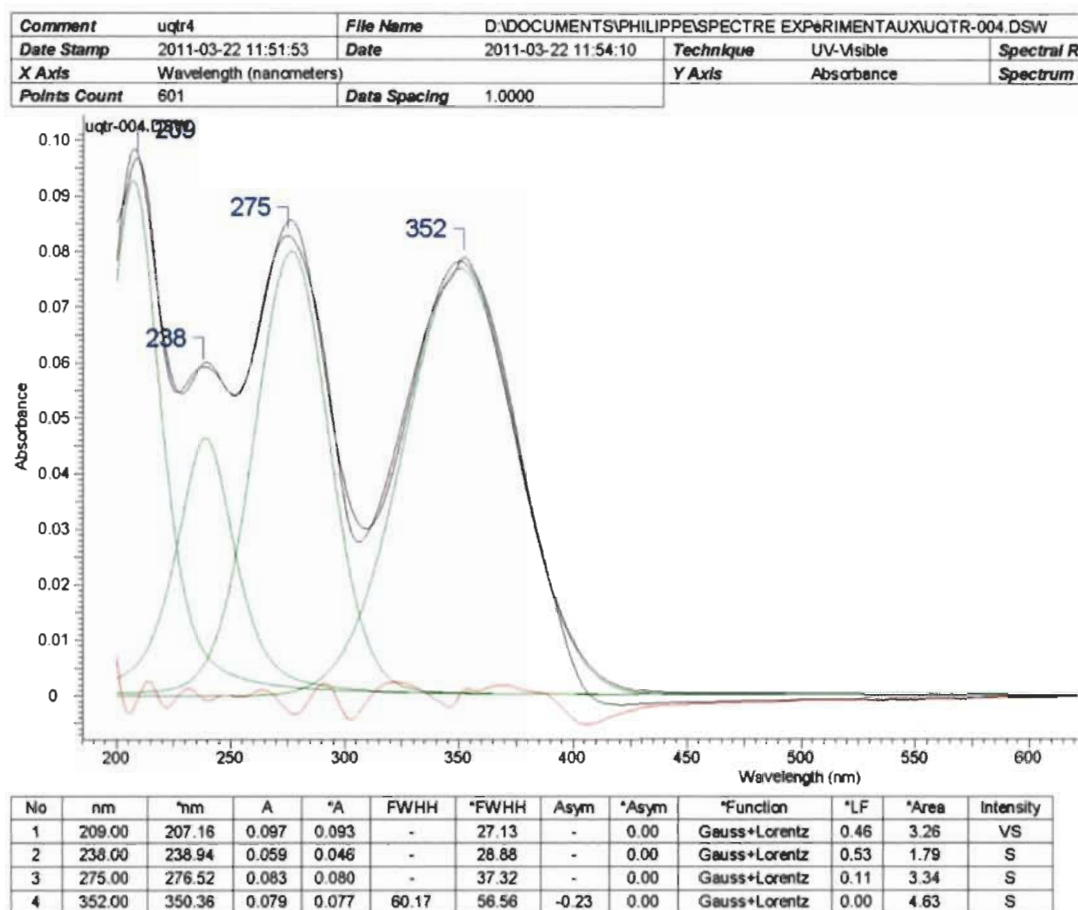


Figure D.2 Spectre expérimental d'UQTR-004 dans l'eau, spectre déconvolué.

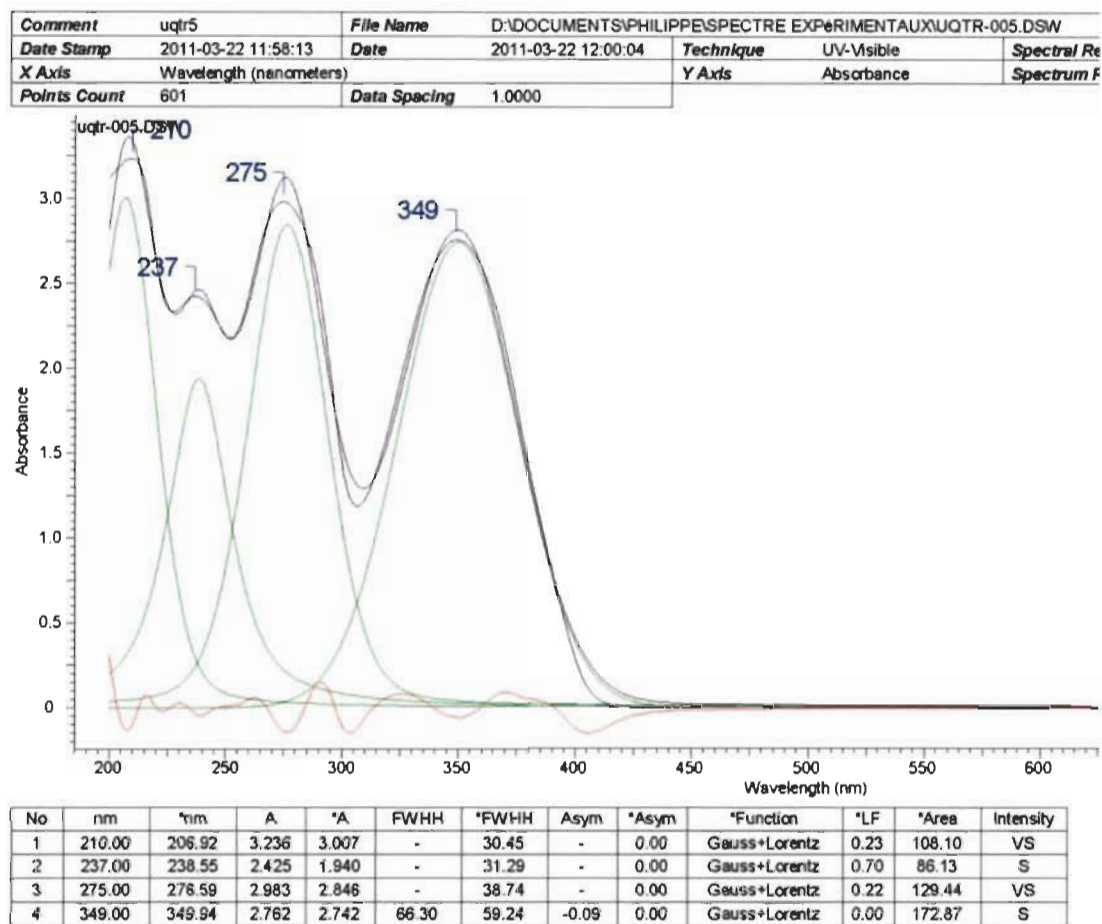


Figure D.3 Spectre expérimental d'UQTR-005 dans l'eau, spectre déconvolué.

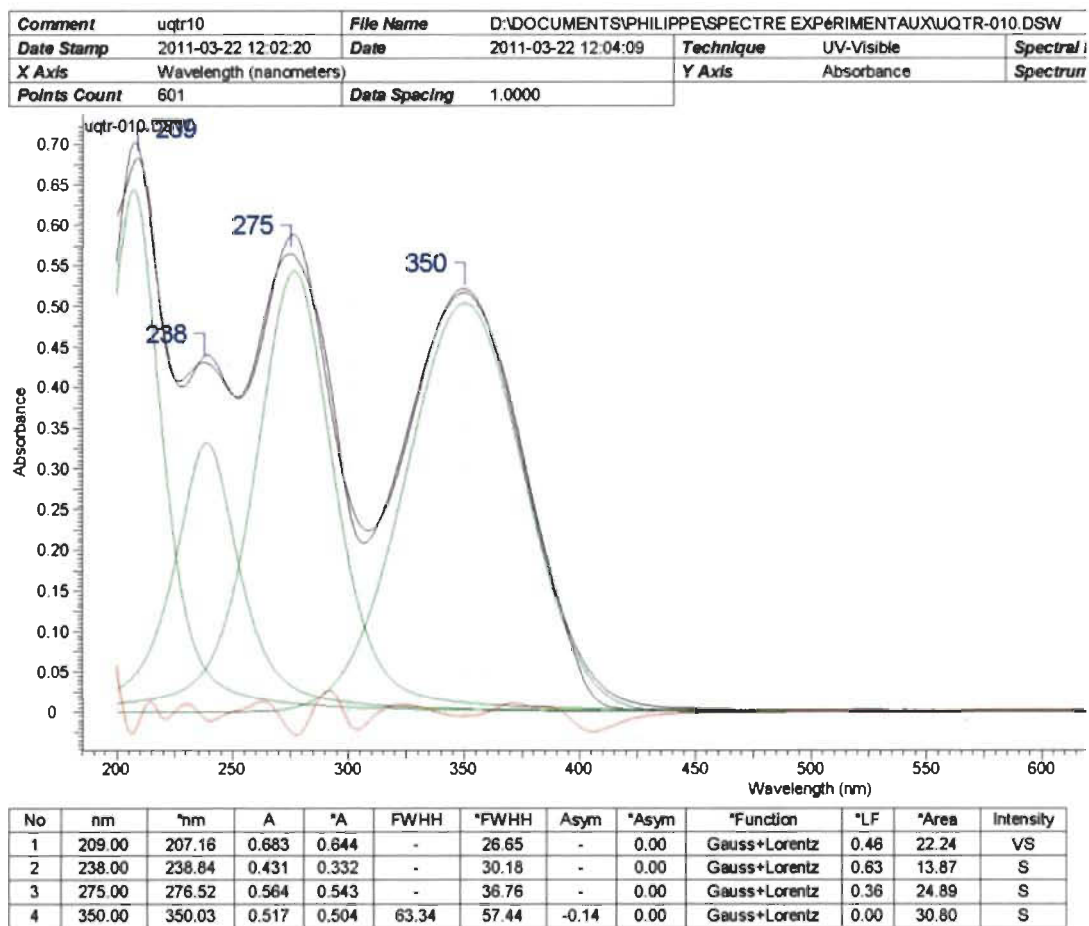


Figure D.4 Spectre expérimental d'UQTR-010 dans l'eau, spectre déconvolué.

ANNEXE E

CINÉTIQUE DE DÉGRADATION ÉTUDE D'EFFICACITÉ DES AGENTS FLUORESCENTS

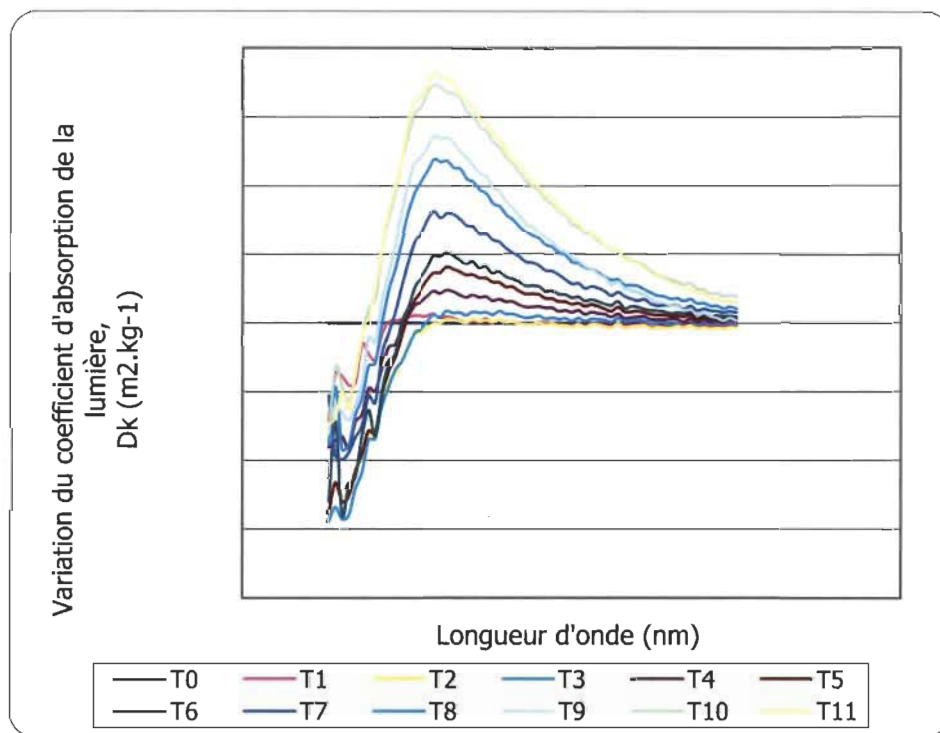


Figure E.1 Contrôle, échantillon 1-1.

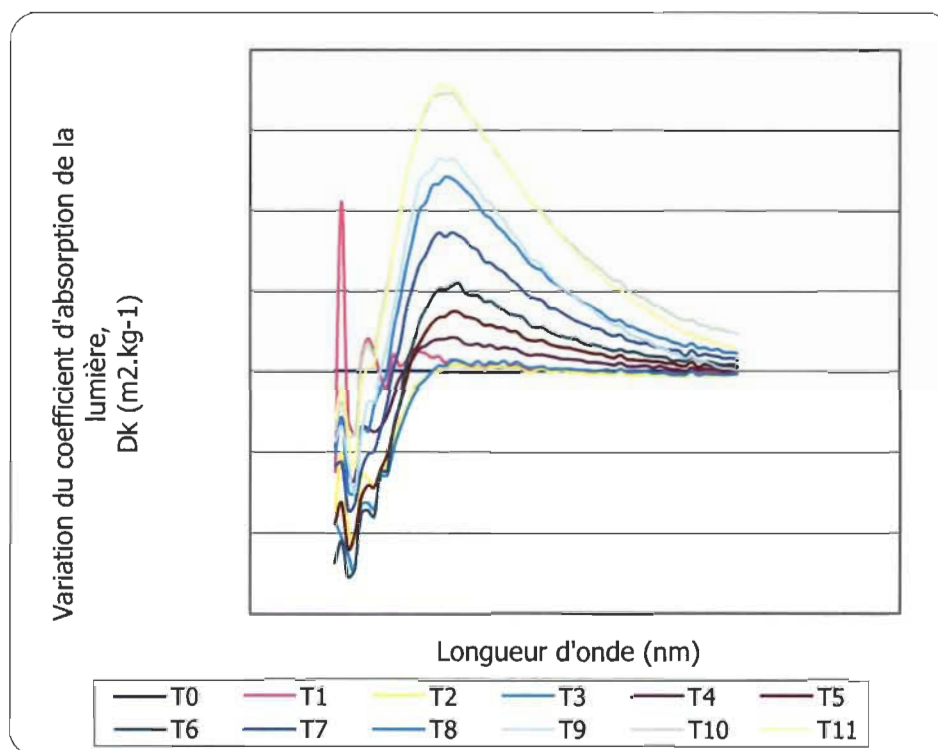


Figure E.2 Contrôle, échantillon 1-2.

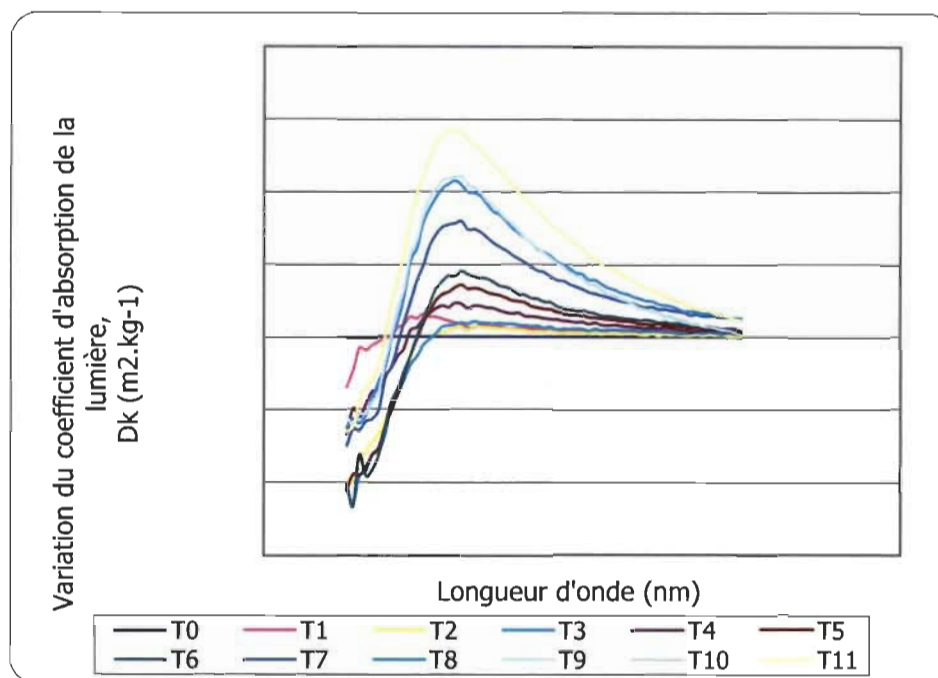


Figure E.3 Contrôle, échantillon 2-1.

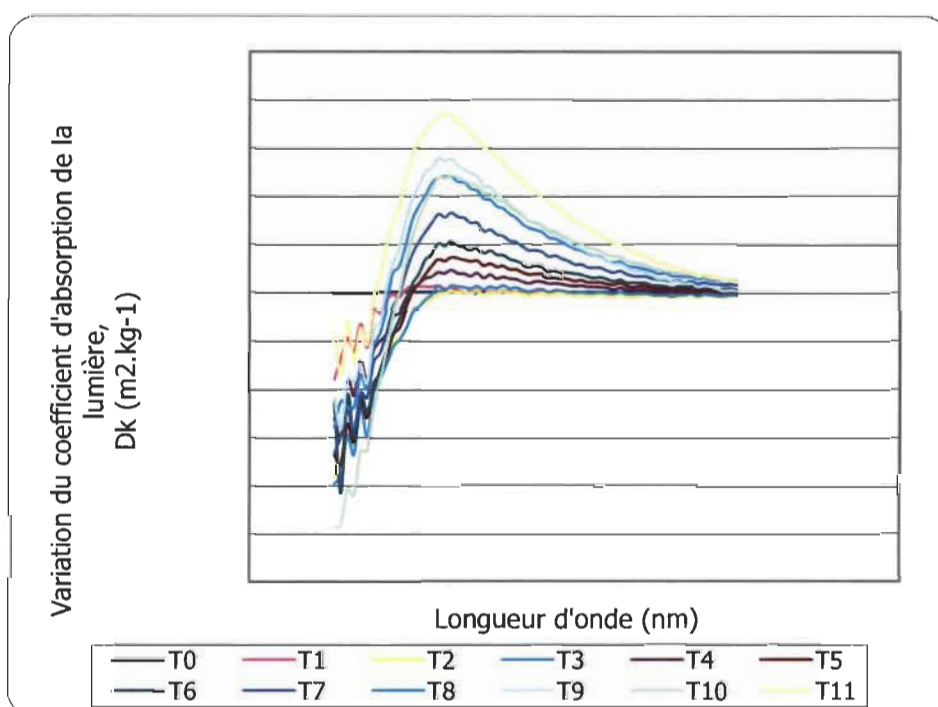


Figure E.4 Contrôle, échantillon 2-2.

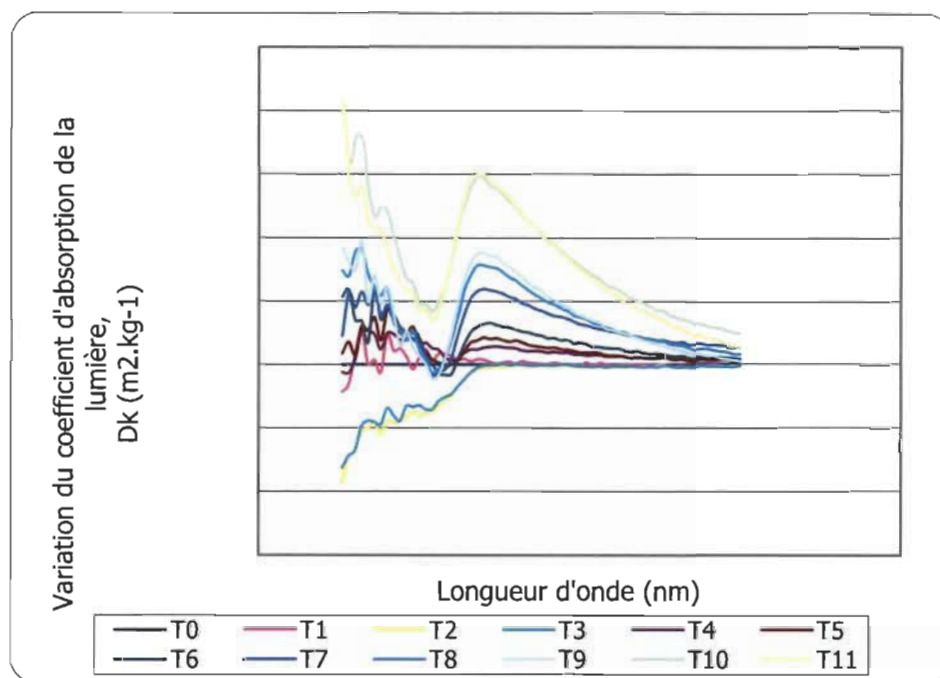


Figure E.5 FWA-01, échantillon 1-1.

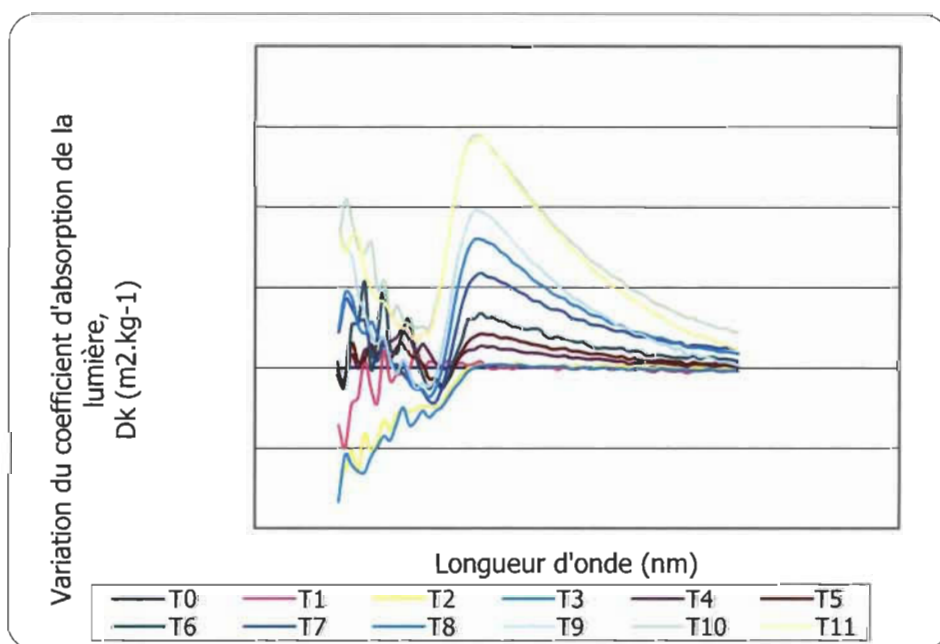


Figure E.6 FWA-01, échantillon 1-2.

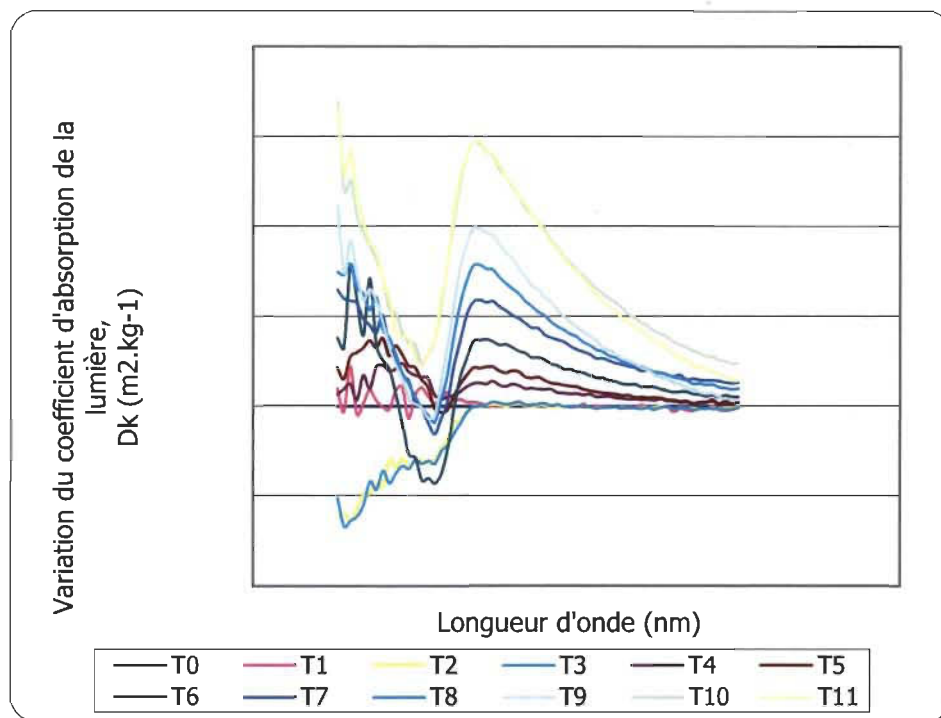


Figure E.7 FWA-01, échantillon 2-1.

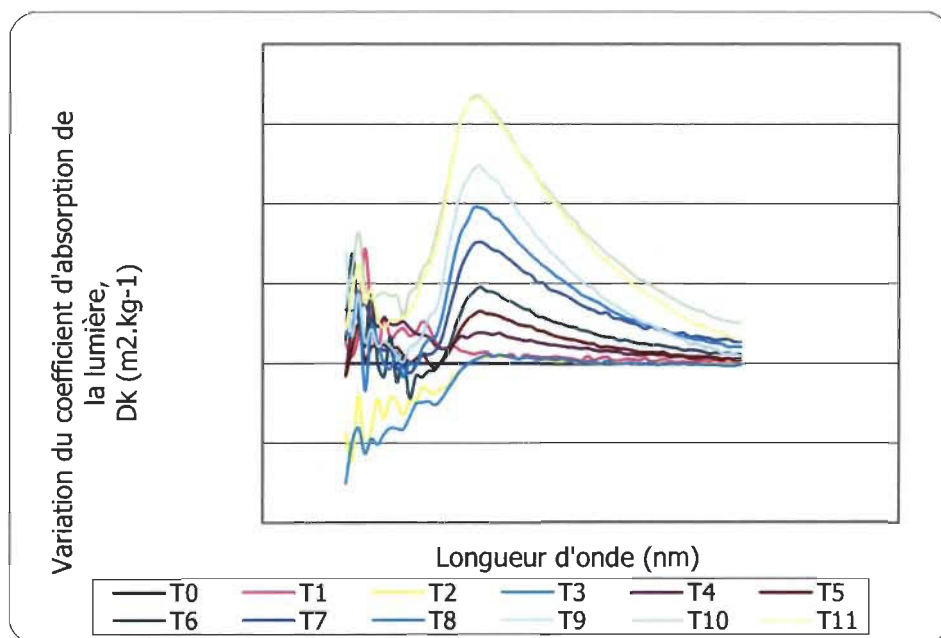


Figure E.8 FWA-01, échantillon 2-2.

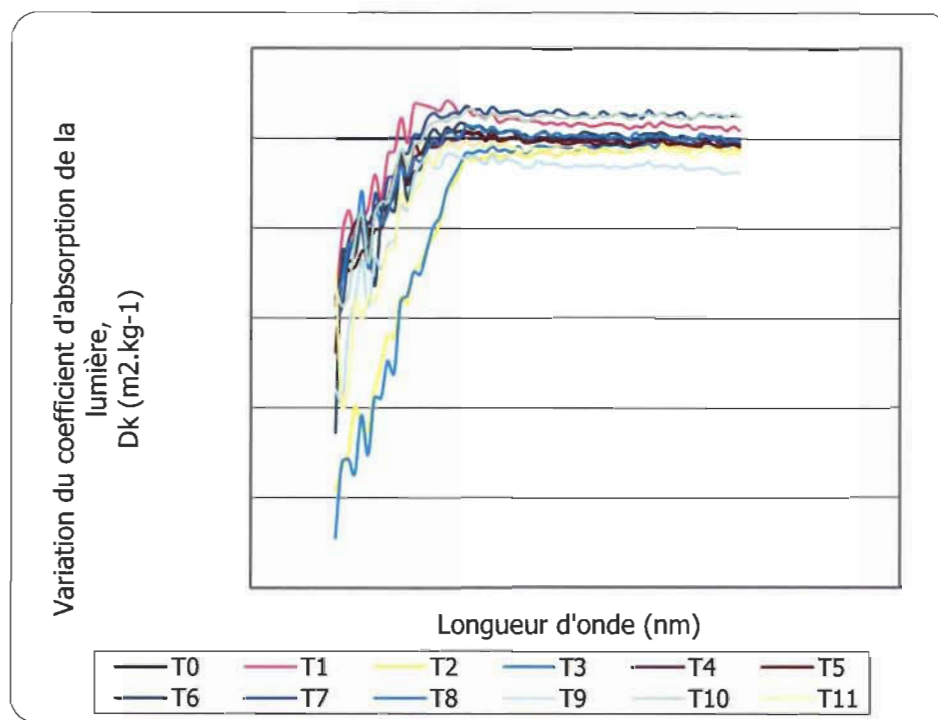


Figure E.9 FWA-01, échantillon 3-1.

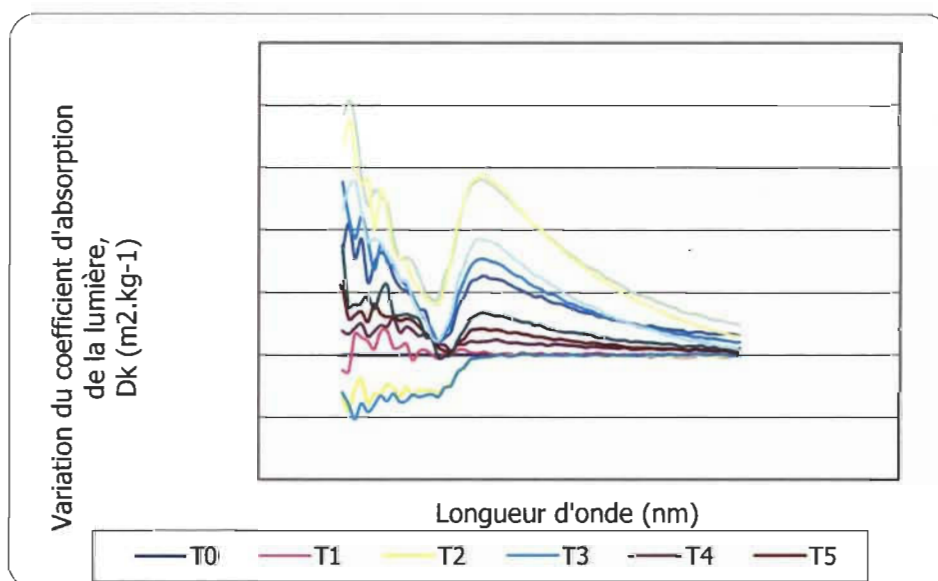


Figure E.10 FWA-01, échantillon 3-2.

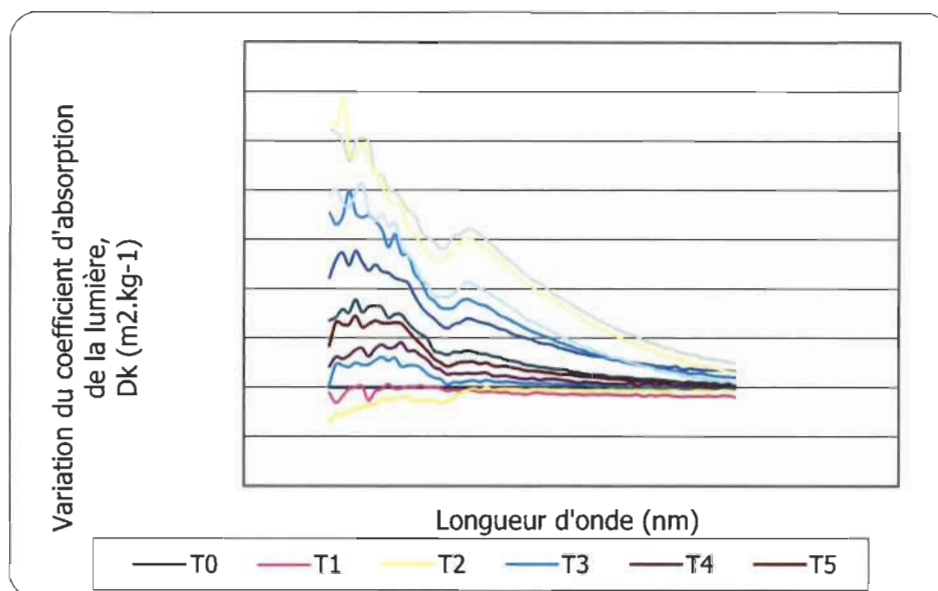


Figure E.11 FWA-06, échantillon 1-1.

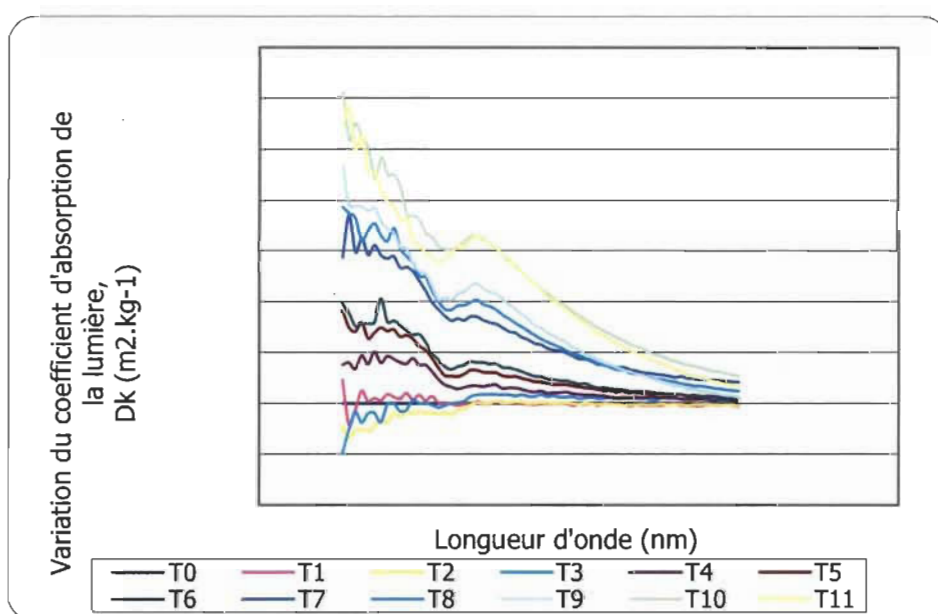


Figure E.12 FWA-06, échantillon 1-2.

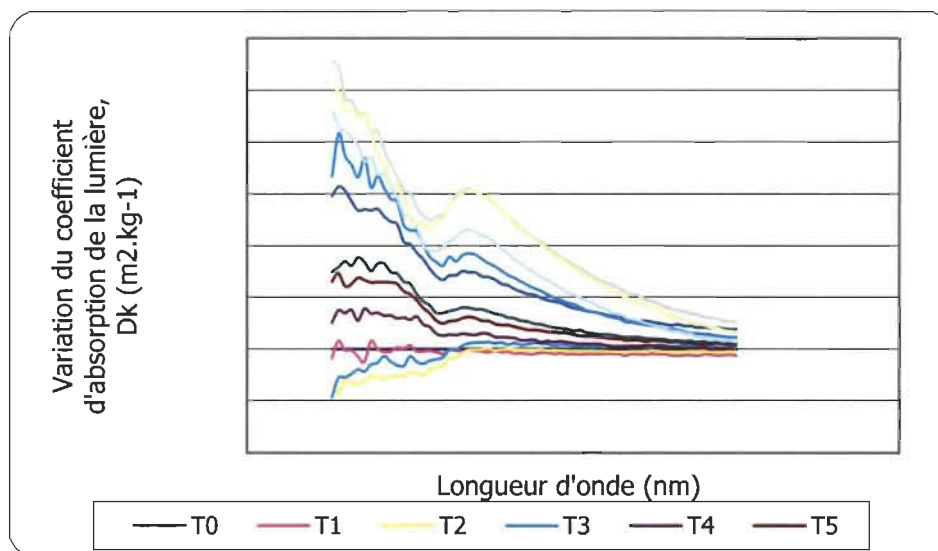


Figure E.13 FWA-06, échantillon 2-1.

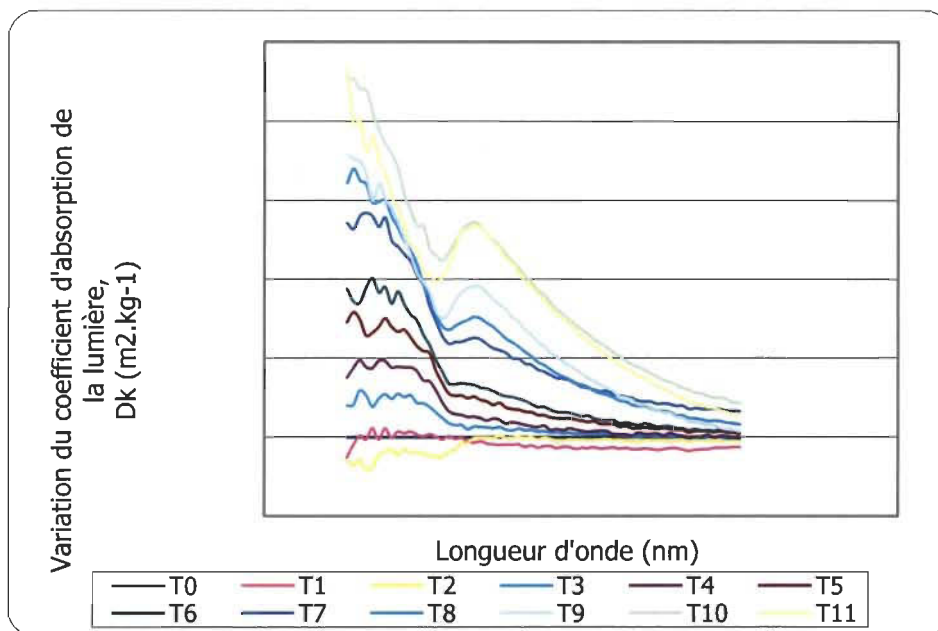


Figure E.14 FWA-06, échantillon 2-2.

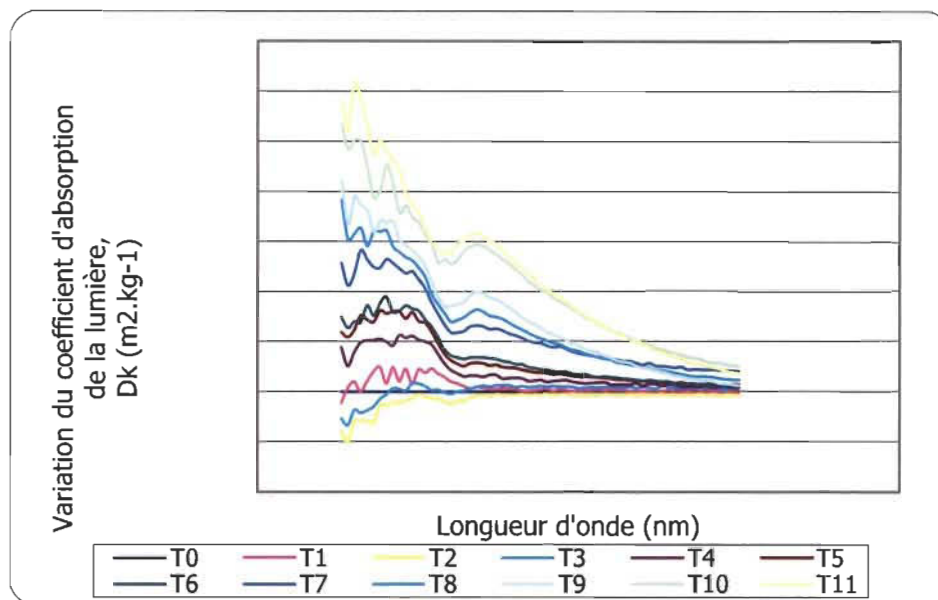


Figure E.15 FWA-06, échantillon 3-1.

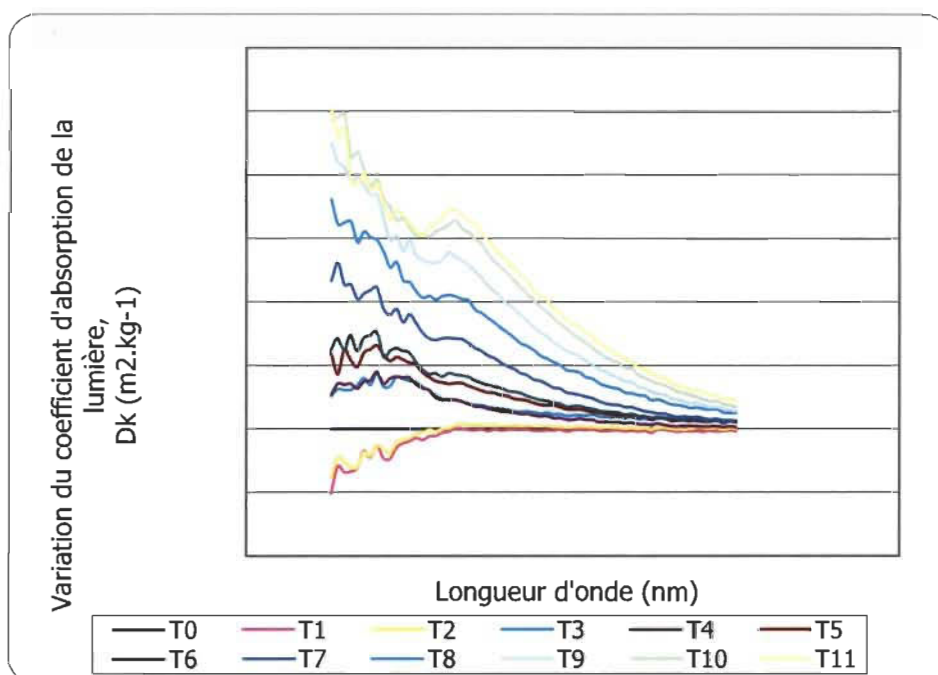


Figure E.16 FWA-07, échantillon 1-1.

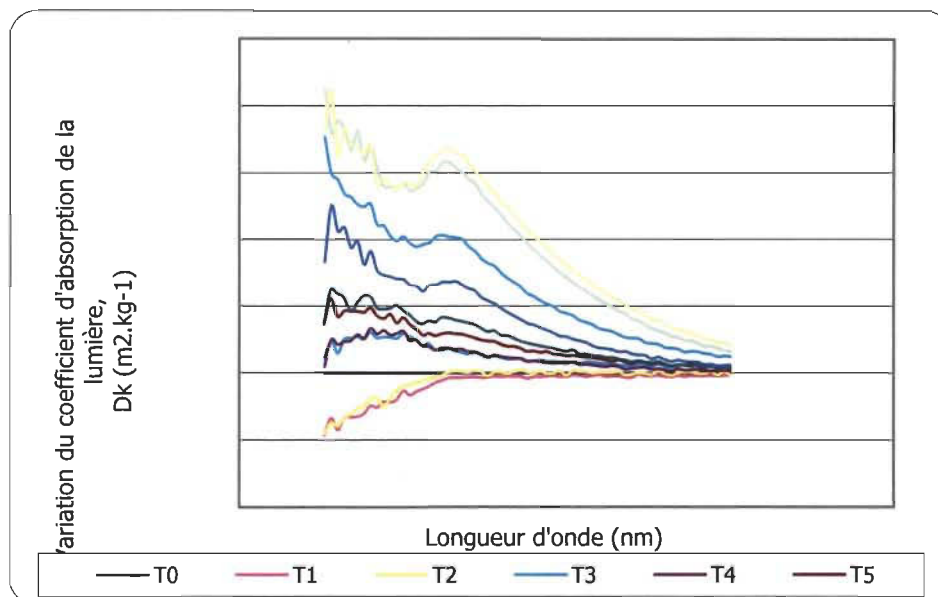


Figure E.17 FWA-07, échantillon 1-2.

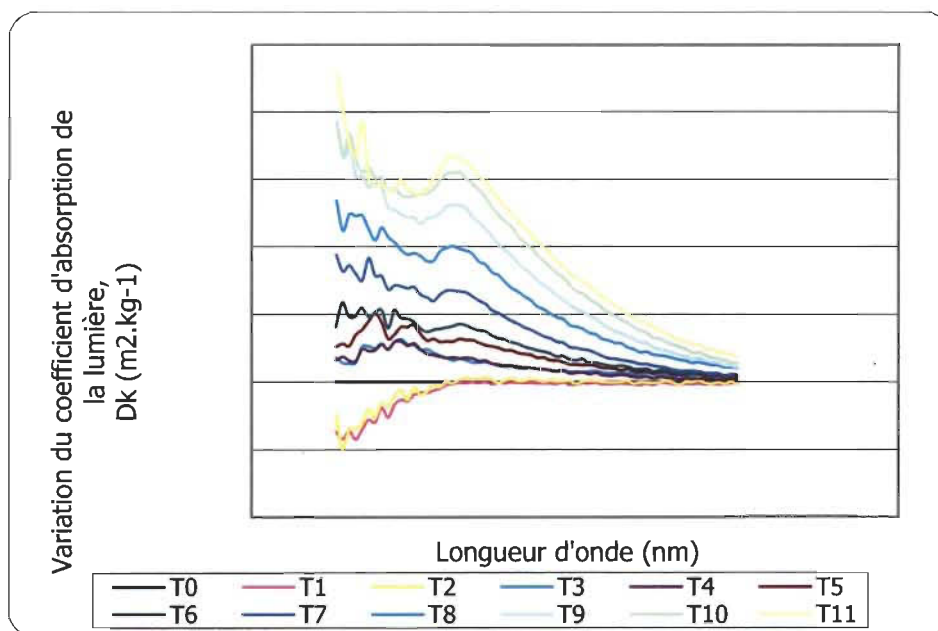


Figure E.18 FWA-07, échantillon 2-1.

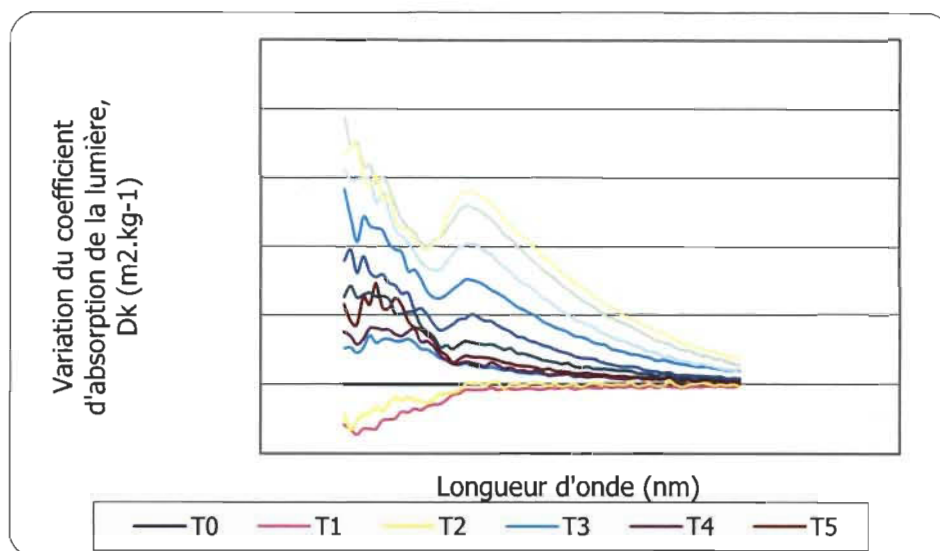


Figure E.19 FWA-07, échantillon 2-2.

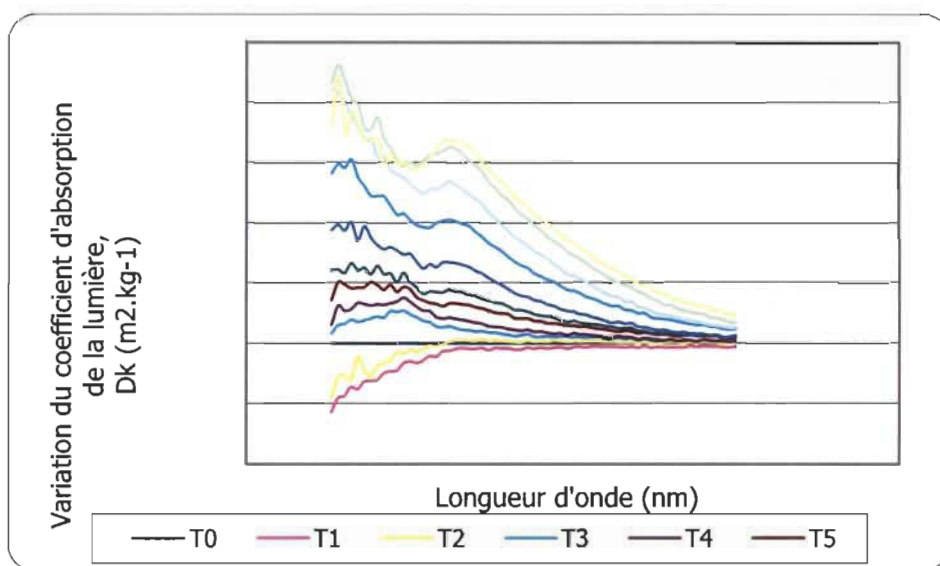


Figure E.20 FWA-07, échantillon 3-1.

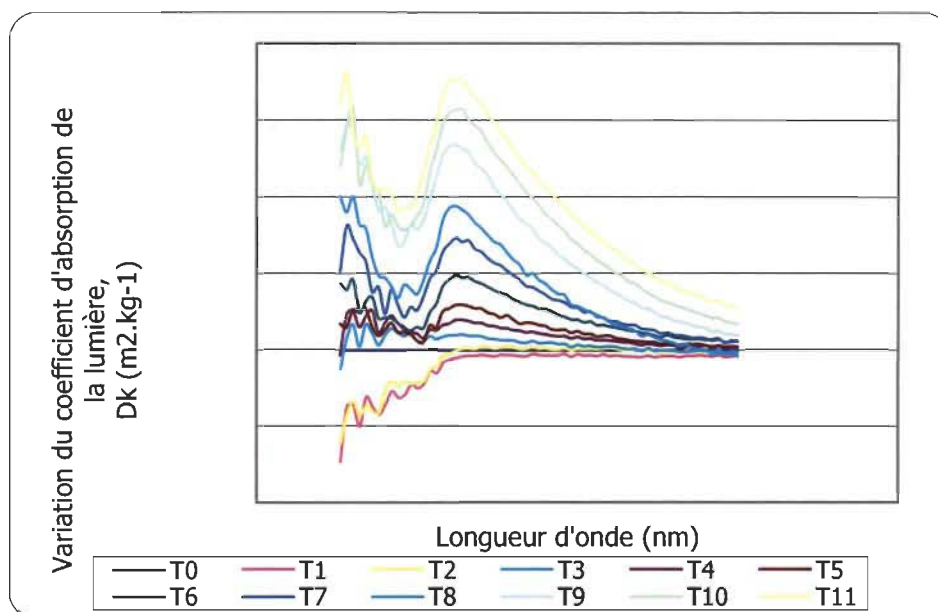


Figure E.21 FWA-21, échantillon 1-1.

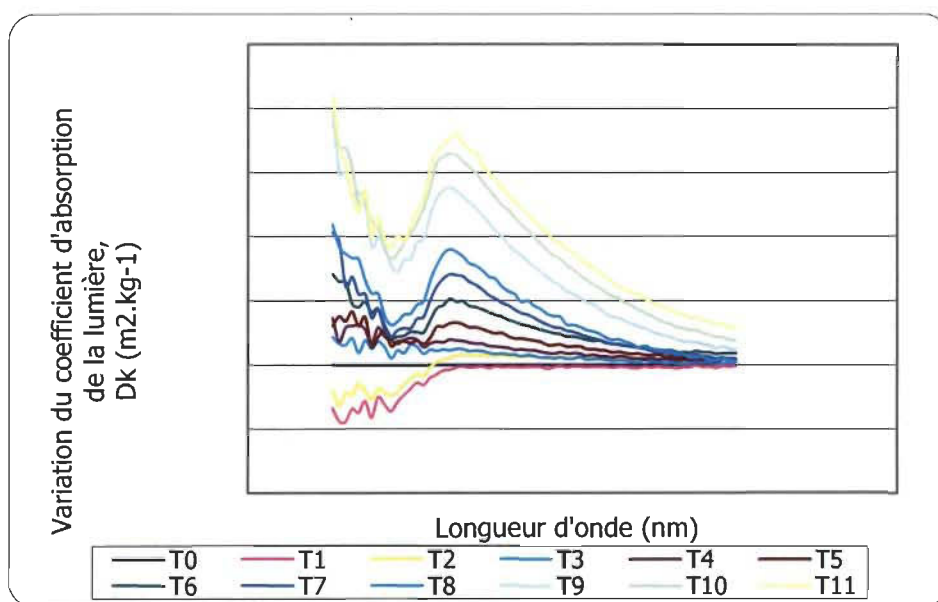


Figure E.22 FWA-21, échantillon 1-2.

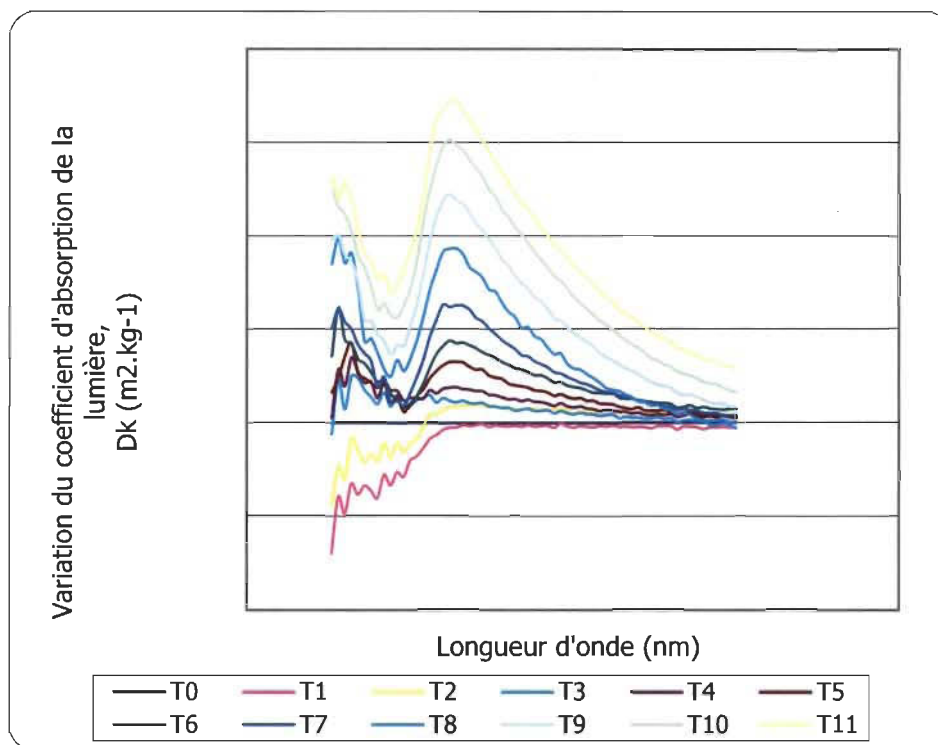


Figure E.23 FWA-21, échantillon 2-1.

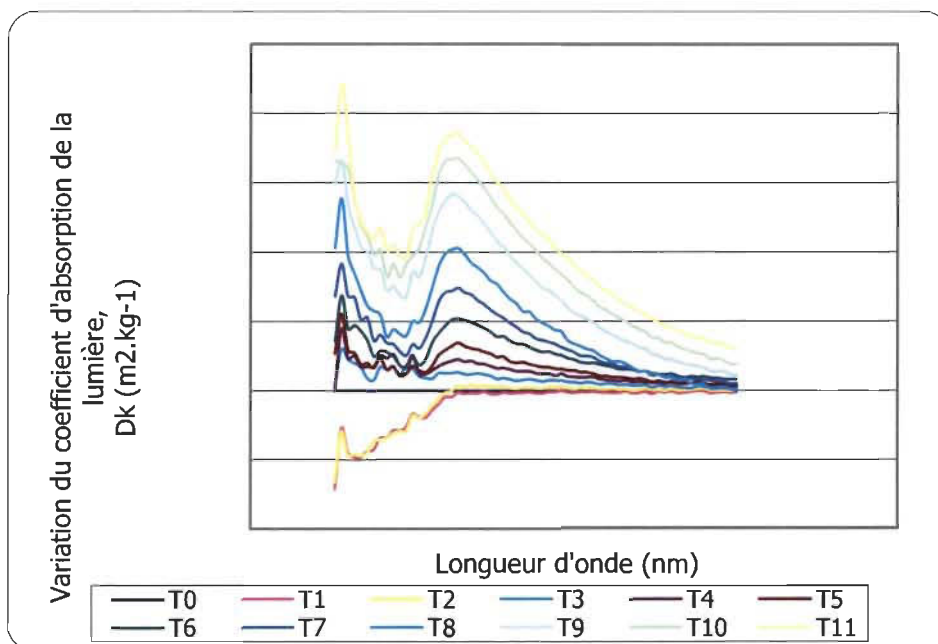


Figure E.24 FWA-21, échantillon 2-2.

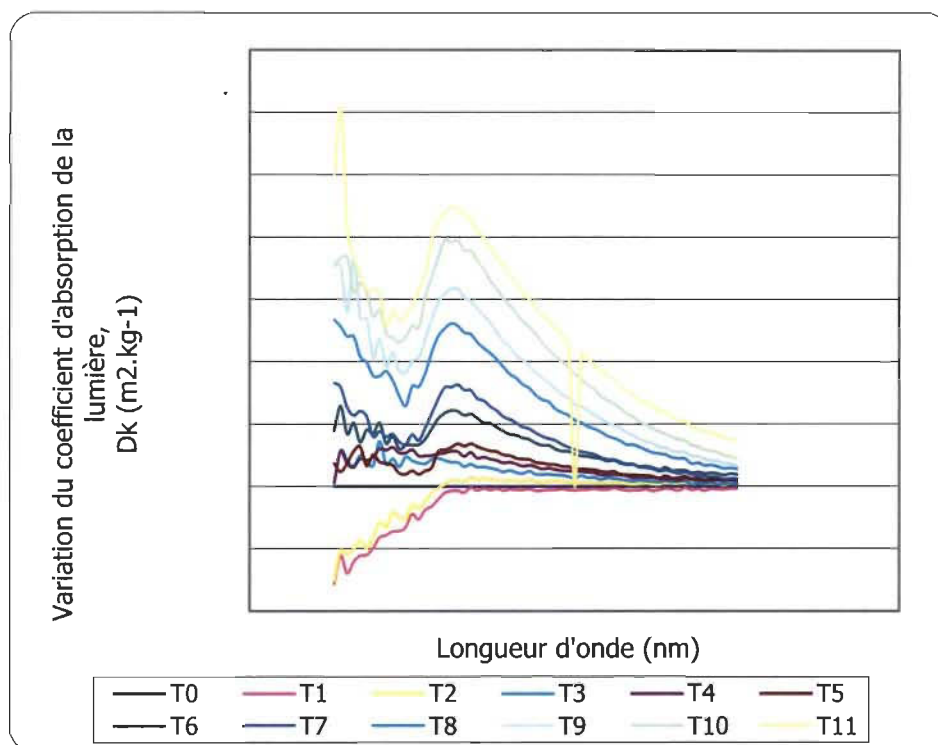


Figure E.25 FWA-21, échantillon 3-1.

ANNEXE F

CINÉTIQUE DE DÉGRADATION D'UQTR-001 ÉTUDE SOUS DIVERS RAYONNEMENTS

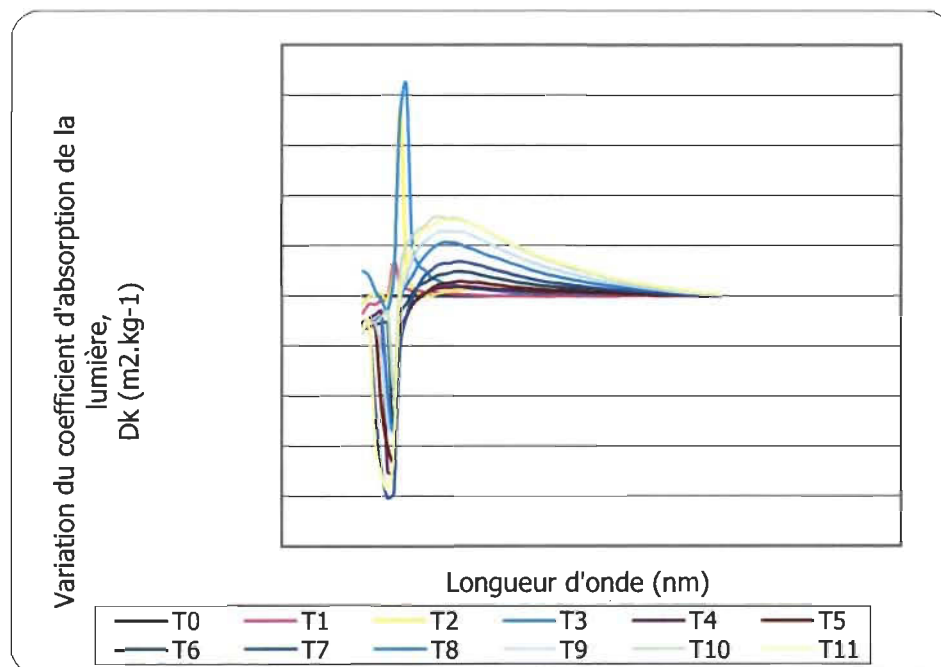


Figure F.1 Contrôle, échantillon 1-1.

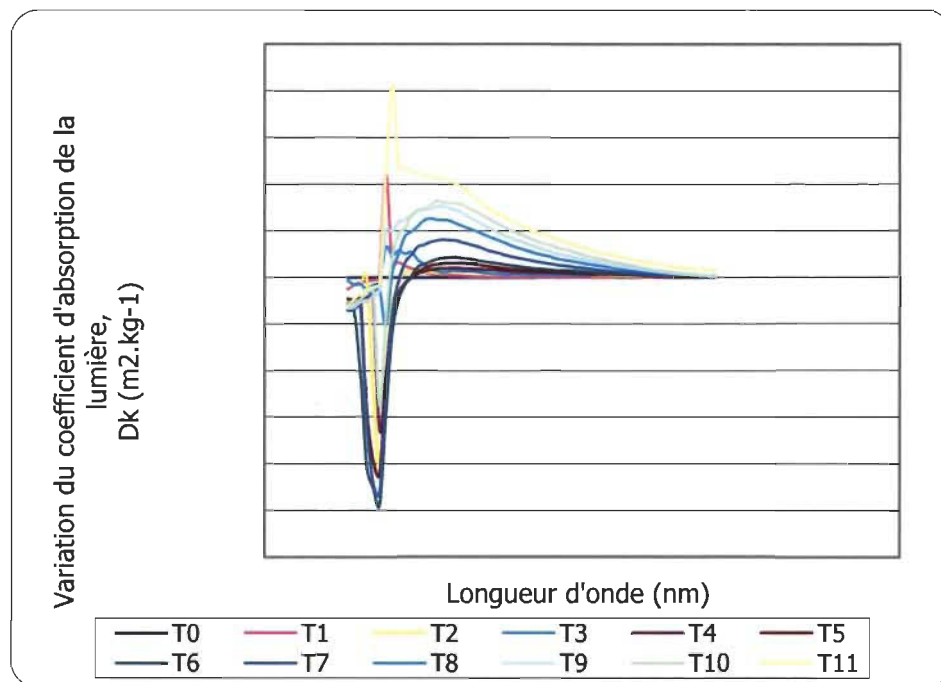


Figure F.2 Contrôle, échantillon 1-2.

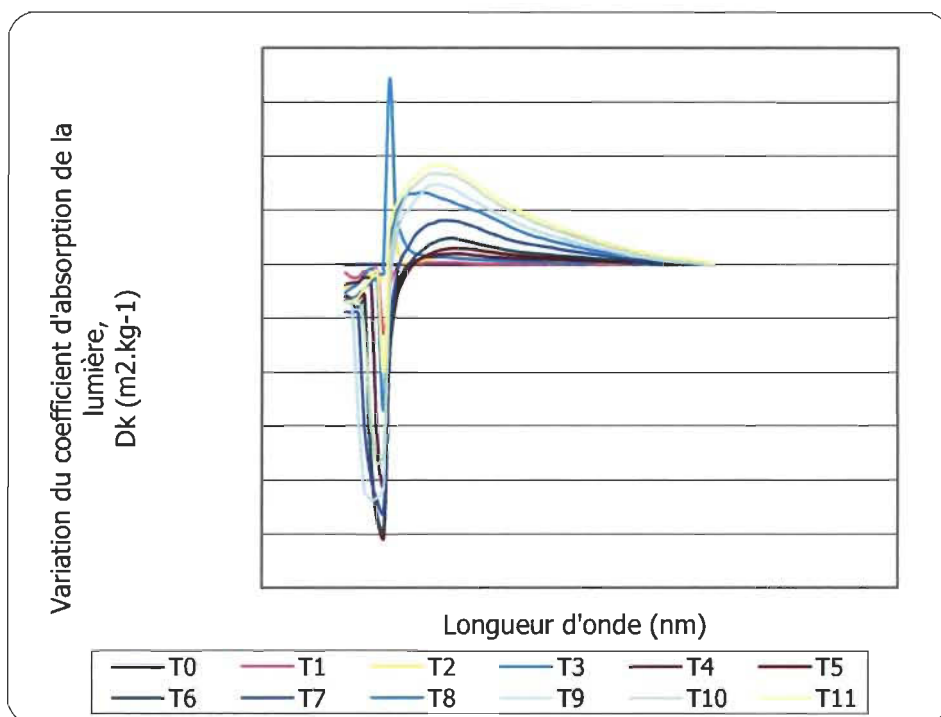


Figure F.3 Contrôle, échantillon 2-1.

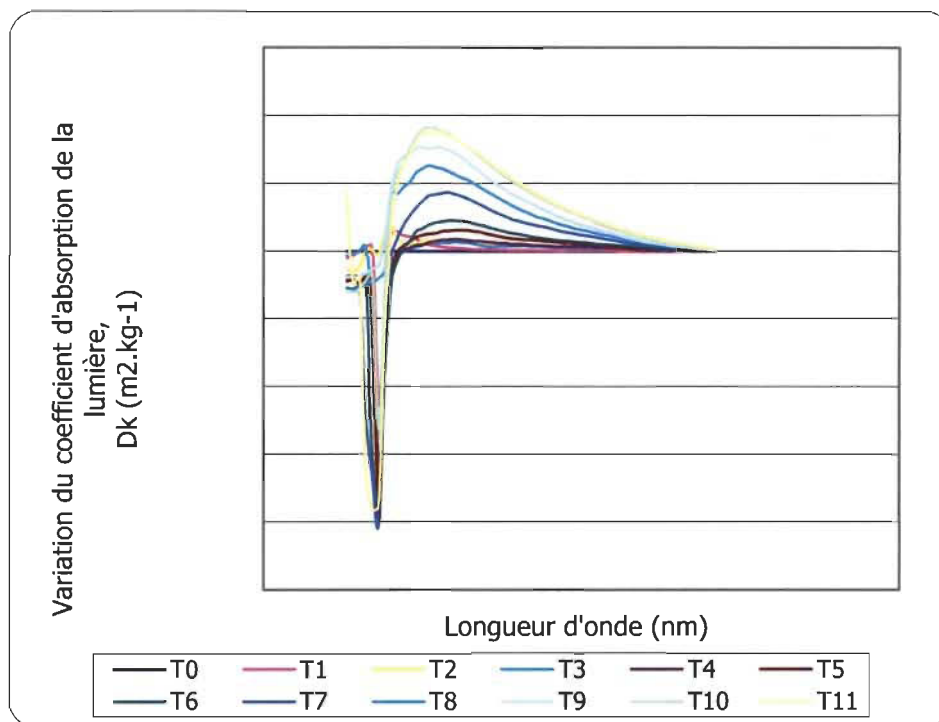


Figure F.4 Contrôle, échantillon 2-2.

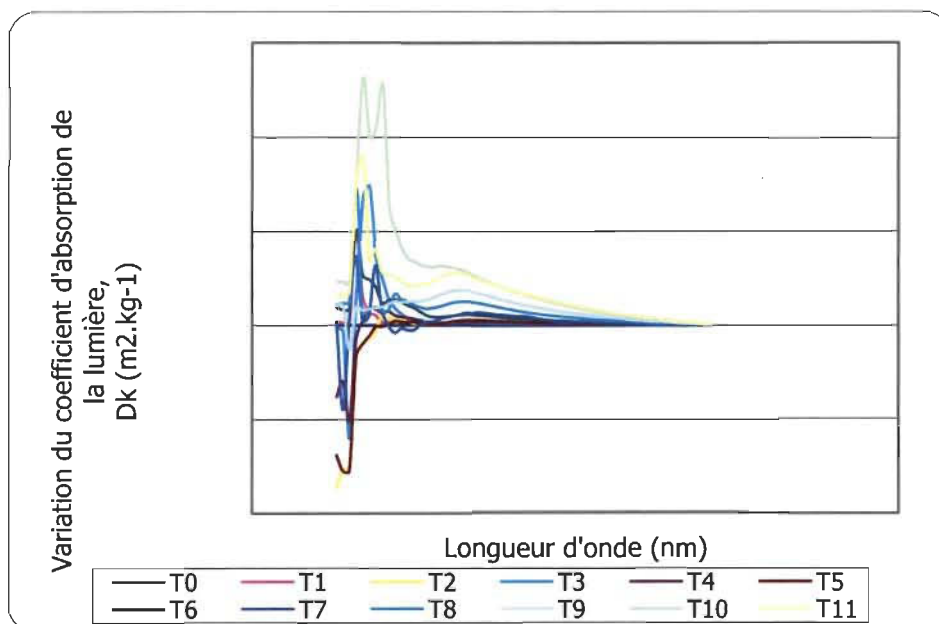


Figure F.5 UQTR-001, lumière blanche, échantillon 1-1.

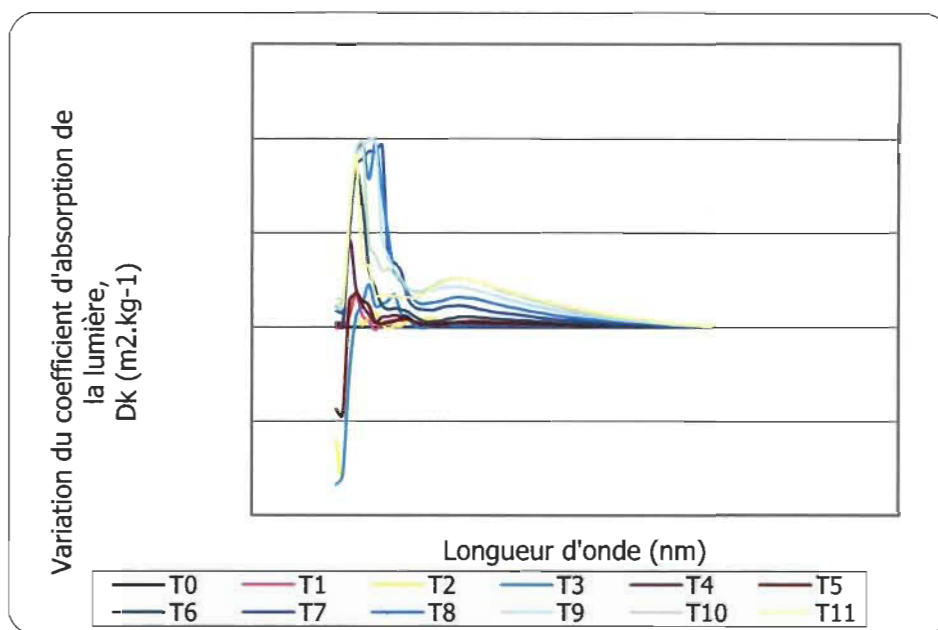


Figure F.6 UQTR-001, lumière blanche, échantillon 1-2.

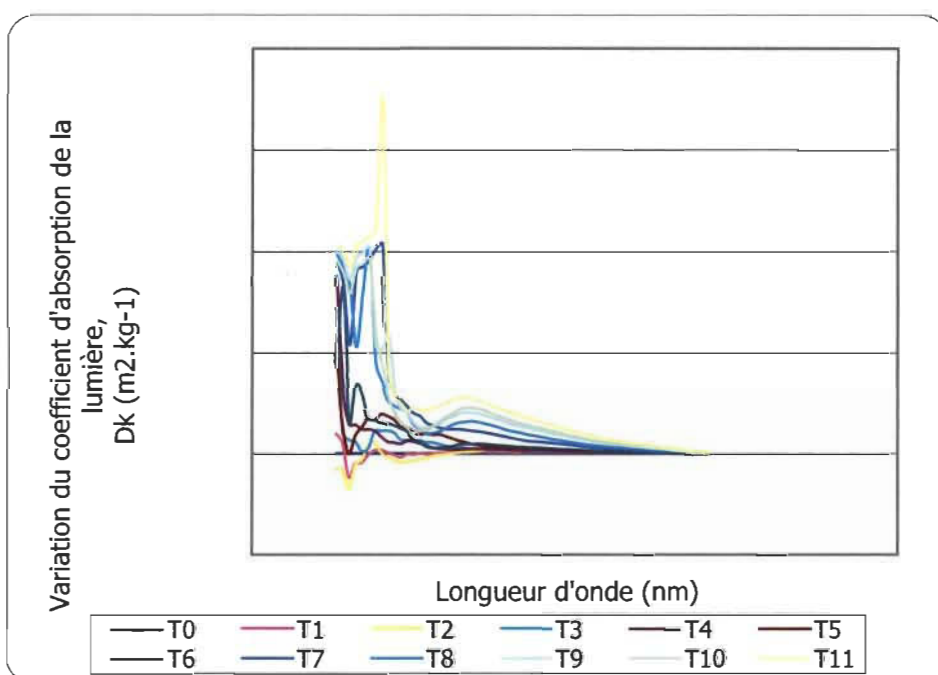


Figure F.7 UQTR-001, lumière blanche, échantillon 2-1.

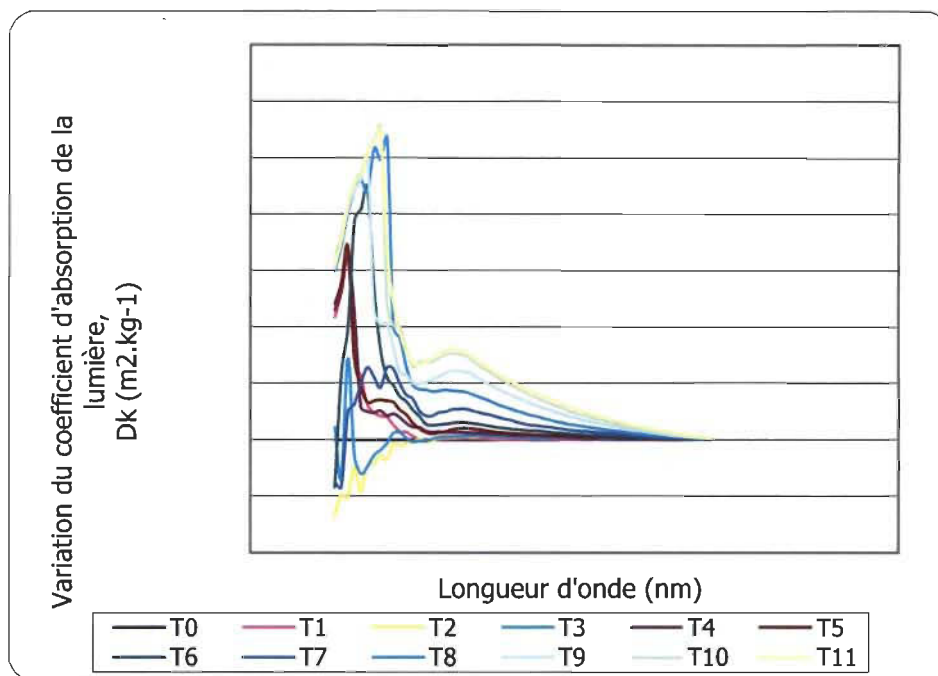


Figure F.8 UQTR-001, lumière blanche, échantillon 2-2.

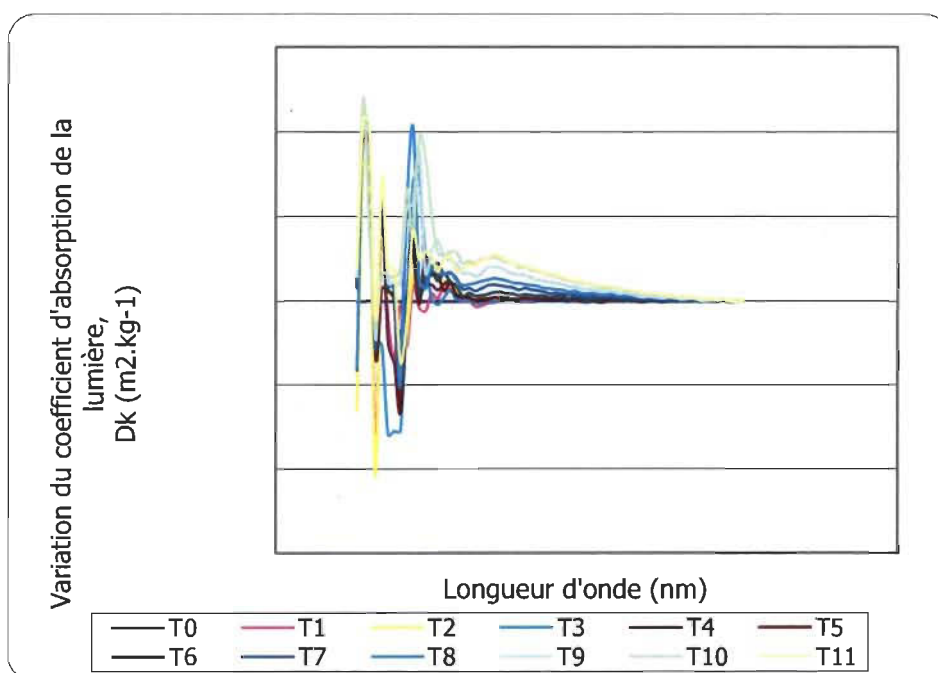


Figure F.9 UQTR-001, lumière rouge, échantillon 1-1.

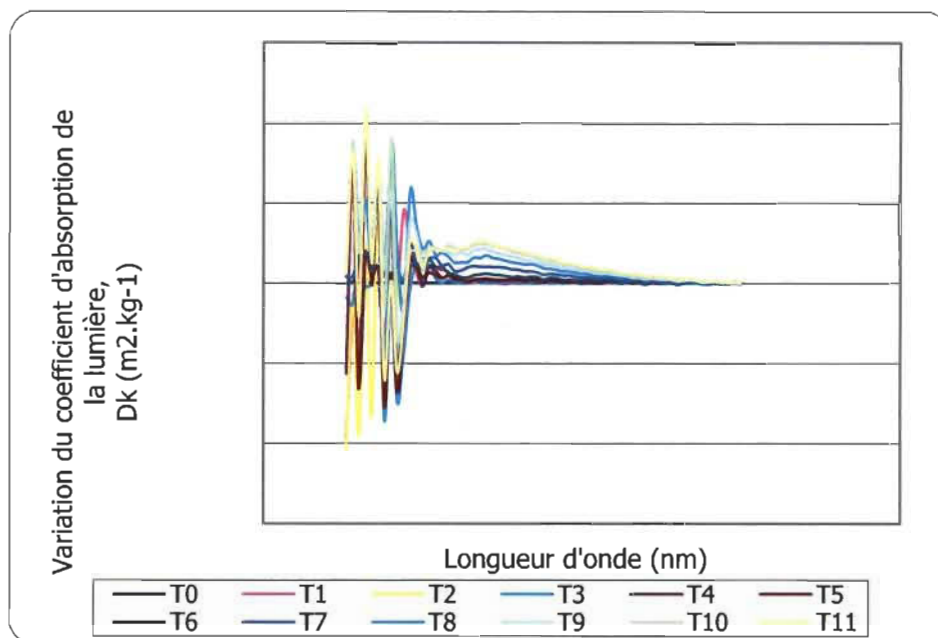


Figure F.10 UQTR-001, lumière rouge, échantillon 1-2.

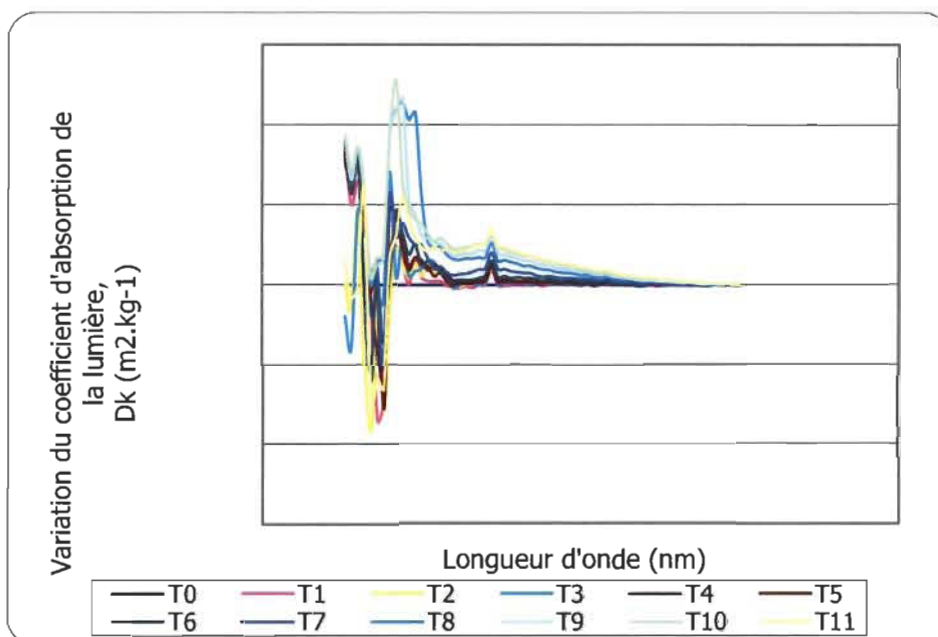


Figure F.11 UQTR-001, lumière rouge, échantillon 2-1.

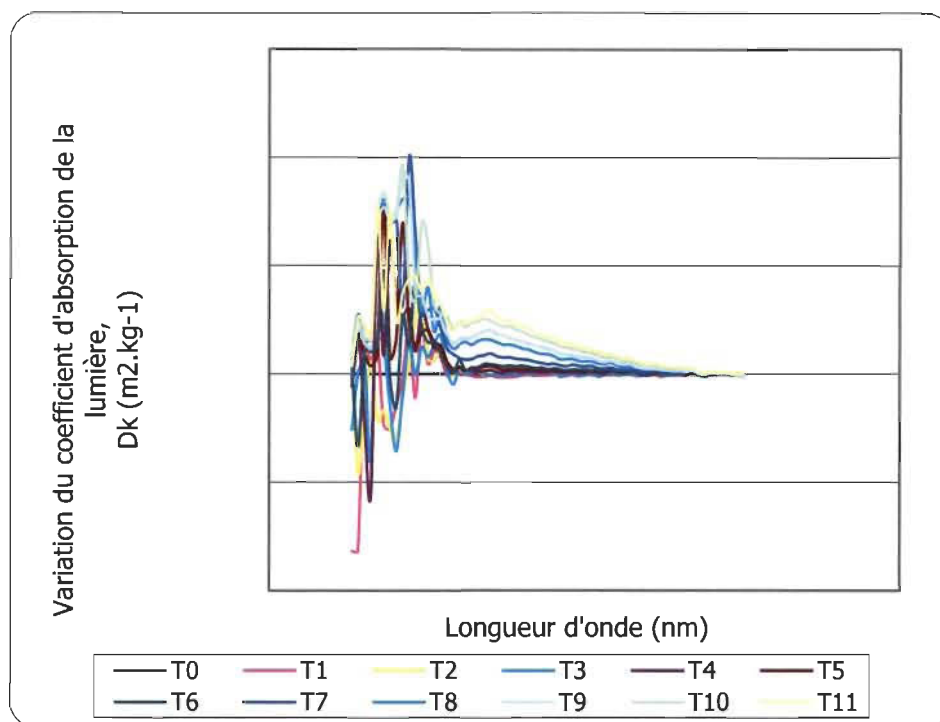


Figure F.12 UQTR-001, lumière rouge, échantillon 2-2.

RÉFÉRENCES

- 1 Diderot, Denis; *Œuvres complètes de Diderot*, Garnier Frères Libraires-éditeurs, Paris, Tome 18, 1876, p.179.
- 2 « Écriture », <http://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89criture>, consulté le 09 novembre 2011.
- 3 « Invention du papier en 105 ap JC », http://monique.vincent.pagespersoorange.fr/histoire/histoire_chine/invention_papier.htm, consulté le 09 novembre 2011.
- 4 Ross, Josette, Étude des composés chimiques extraits des lixiviats issus de la thermotransformation du pin gris, maîtrise en ressources renouvelables, Université du Québec à Chicoutim, 2004.
- 5 Sette, Marco; Wechselberger, Rainer; Crestini, Claudia; *Elucidation of lignin structure by quantitative 2D NRM*, Université de l'Utrecht et Via della Ricerca Scientifica, Roma, Chem. Eur. J. **17**: **34**, 2011, 9529-9535.
- 6 « La production de pâte et papier », <http://chmp.bernard.pagespersoorange.fr/production%20de%20pate.htm>, consulté le 10 novembre 2011.
- 7 « La fabrication », <http://cerig.efpg.inpg.fr/icg/Dossiers/Papier/chap2-fab.html>, consulté le 10 novembre 2011.
- 8 « Bois, papier, imprimerie : Papier et pâte à papier », http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/wood-paper-printing/paper/index_fr.htm, consulté le 10 novembre 2011.
- 9 Paganin-Gioanni, Aurélie; Imagerie de fluorescence d'événements moléculaires et cellulaires associés au cancer au sein d'animaux vivants, thèse de doctorat en biophysique cellulaire, Université de Toulouse, 2009.

- 10 « *Onde électromagnétique* », http://fr.wikipedia.org/wiki/Fichier:Onde_electromagnetique.svg, consulté le 10 novembre 2011.
- 11 <http://www.surpassez-vous.com/la-loi-de-lattraction/des-preuves-scientifiques-que-la-loi-dattraction-fonctionne>, consulté le 10 novembre 2011.
- 12 « *Le cercle chromatique* », <http://www.ladecoration.fr/cercle-chromatique.php>, consulté le 10 novembre 2011.
- 13 Jahjah Hussein, Rabih, Réactions radicalaires photo initiées de dérivés de la furanone et leur valorisation en synthèse organique, thèse de doctorat en chimie, Université de Reims Champagne-Ardenne, 2010.
- 14 Skoog, Douglas A. et James J. Leary, Principles of instrumental analysis, 4^e édition, Saunders College Publishing, 1992.
- 15 Leary, G.J., Recent Progress in Understanding and Inhibiting the Light-Induced Yellowing of Mechanical Pulps, Journal of Pulp and Paper Science, **20**: **6J**, 1994, J154-J160.
- 16 Wong, D.F., Leary, G. et Arct, G., The reaction of lignin model stilbenes with alkali and oxygen and its relevance to mechanical pulp bleaching. Res. Chem. Intermed., **12**, 1995, 329-342.
- 17 Lebo, S. E., W.F.W. Lonsky, T.J. McDonough, P.J. Medvecz et D. R. Dimmel, *The occurrence and light induced formation of ortho-quinonoid lignin structures in white spruce refiner mechanical pulp*, J. Pulp. Pap. Sci., **16**: **5J**, 1990, J139-J143.
- 18 Lin, S.Y., Kringstad, K.P., Mechanisms in the yellowing of the high-yield pulp by light. Structure, reactivity of free radical intermediates in photodegradation of the lignin, Tappi Journal, **53**: **12**, 1970, 2296-2300.
- 19 Gierer, J., Lin, S.Y., Photodegradation of lignin – A contribution to the mechanism of chromophore formation, Svensk Papperstidning, **75**:7, 1972, 233.
- 20 Leary, G. J., "Recent Progress in Understanding and Inhibiting the Light-Induced Yellowing of Mechanical Pulps". J. Pulp. Pap. Sci, **20**: **6J**, 1994, J154-J160.

- 21 Organisation for Economic Co-operation and development, Screening Information Data Sets, Fluorescent Brightener FWA-1, UNEP Publications, Washington, D.C., U.S.A., 2005.
- 22 « *Loi de Kasha* », http://fr.wikipedia.org/wiki/Loi_de_Kasha, consulté le 13 novembre 2011.
- 23 « *Fluorescence* », <http://espacesciences.com/Techniques/Fluorescence/ndev/COURFLUO.HTM>, consulté le 13 novembre 2011.
- 24 « *Fluorescence et phosphorescence* », <http://www.lachimie.fr/analytique/fluorimetrie>, consulté le 13 novembre 2011.
- 25 Valeur, Bernard, Invitation à la fluorescence moléculaire, 1^{ère} édition, édition De Boeck Université, 2004, 26.
- 26 Santa Cruz Biotechnology Inc., Material Safety Data Sheet, Fluorescent Brightener 28-sc-218504, <http://datasheets.scbt.com/sc-218504.pdf>, consulté le 13 novembre 2011.
- 27 Leclerc, Éric, Photochimie de la lignine et inhibition de la réversion par des agents fluorescents – effets spectraux et simulation moléculaire, mémoire de maîtrise en chimie, Université du Québec à Trois-Rivières, 2002.
- 28 « *Spectroscopic transition strengths* », <http://www.chemistry.adelaide.edu.au/external/soc-rel/content/transiti.htm>, consulté le 11 novembre 2011.
- 29 Hollas, Michael J., Spectroscopie cours et exercices, 3^e édition, Dunod, Paris, 2003, 26-30.
- 30 Prushan, Michael, Particle in a box: Absorption spectrum of conjugated dyes, cours de chimie physique, Université La Salle, Philadelphie, 2005.
- 31 Kramer, B. Johannes; Canonica, Silvio; Reiss, Daniel; Gyrax, Hansruedi, Photoisomerization Kinetics of Stilbene-Type Fluorescent Whitening Agents, Environ. Sci. Technol., **31**, 1997, 1754-1760.

- 32 Kramer, B. Johannes; Canonica, Silvio; Hoigné, Jürg; Kaschig, Jürgen, Degradation of Fluorescent Whitening Agents in Sunlit Natural Waters, *Enviro. Sci. Technol.*, **30**, 1996, 2227-2234.
- 33 Sourisseau, Sébastien, *Rappels des cours Spectroscopie UV visible*, CAPES Physique-Chimie, Université d'Angers, 2006.
- 34 Mirabelle, Francis M., *Modern techniques in applied molecular spectroscopy*, John Wiley & Sonns Inc, 1998, 193.
- 35 Schmidt, John A. et Cyril Heitner, Use of UV-visible diffusion reflectance spectroscopy for chromophore research on wood fibers: a review, *Tappi Journal*, **76: 2**, 1993, 117-123.
- 36 Dzimbeg-Malcic, Vesna; Barbaric-Mikocevic, Zeljka; Itric, Katarina, Kubelka Munk theory in describing optical properties of paper (I), *Technical Gazette* **18:1**, 2011, 117-124.
- 37 Bourgoing, Steve, *Photochimie de la lignine et inhibition de la réversion à l'aide de divers agents fluorescents*, mémoire de maîtrise en chimie, Université du Québec à Montréal, 1997.
- 38 Dorsett, H.; White, A., *Overview of molecular modelling and ab initio molecular orbital methods suitable for use with energetic materials*, Defence science and technology organisation, Aéronautical and Maritime Research Laboratory, Australie, 2000.
- 39 Monard, Gerald, *Introduction à la modélisation moléculaire*, CNRS, Nancy, 2003.
- 40 *Molecular Modeling*, Département de chimie, Pennsylvania State University, 2010.
- 41 Young, David C., *Computational Chemistry: A practical guide for applying techniques to real-world problems*, John Wiley & Sons Inc, 2001.
- 42 « *The time-independent Schrödinger equation* », <http://physicspages.com/2011/01/22/the-time-independent-schrodinger-equation>, consulté le 18 novembre 2011.
- 43 Bertlmann, Reinhold A., *Time-independant Schrödinger equation*, Université de Wien, Autriche, 2010.